AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO

CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DE PARTÍCULAS E REOLÓGICA DE UM SISTEMA HETEROGÊNEO UTILIZADO EM MOLDAGEM DE PÓS POR INJEÇÃO A BAIXA PRESSÃO

JOÃO VICENTE ZAMPIERON

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Doutor em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais.

Orientador:
Dr. Francisco Ambrozio Filho

São Paulo
2001

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DE PARTÍCULAS E REOLÓGICA DE UM SISTEMA HETEROGÊNEO UTILIZADO EM MOLDAGEM DE PÓS POR INJEÇÃO A BAIXA PRESSÃO

IPEN
LIVRO
Nº 2231
BIBLIOTECA

JOÃO VICENTE ZAMPIERON

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

Orientador:
Dr Francisco Ambrozio Filho

SÃO PAULO

2001

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP - IPEN

"O verdadeiro desafio, não é vencer barreiras científicas e tecnológicas, mas sim, a resistência ao trabalho em grupo, gerado pelo ego e pela vaidade do ser humano".

J.V. Zampieron

À Sonia, Ian e Alan,

DEDICO

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP - IPEN

AGRADECIMENTOS

Ao Dr. Francisco Ambrozio Filho, pela confiança, solicitude, e amizade, sempre demonstrados.

Aos integrantes do Laboratório de Metalurgia do Pó do IPEN: Edval, Franklin, Henrique, Edmara, Fernando Cambiucci, Rodrigo, Alan, Aroldo, pela amizade.

Ao Sr. Ronildo Menezes pelos conselhos, e ao Sidnei J. Buso, pelo incentivo nos tempos difíceis.

Aos integrantes do Laboratório de Metalurgia do Pó do IPT: Dr. Daniel Rodrigues, Dr. Fernando Landgraf, Cida, Israel e Emília, pela cordialidade com que sempre me receberam, e valiosa ajuda.

Aos integrantes do Centro de Processamento de Pós-CPP-IPEN: Carlos A. Beraldo, Pedro Pinto Freitas, Oswaldo A. Araujo (Cardoso), Renê R. de Oliveira, Marcelo A. de Oliveira, Edson de Jesus e Edilson de Jesus, pela atenção e disponibilidade.

Ao Dr. Jesualdo Luis Rossi, por todas as sugestões e colaborações técnicas indispensáveis e, acima de tudo, pelo profissionalismo e caráter.

Ao prof. Dr. Aloisio Nelmo Klein, prof. Dr. Paulo Wendhausen, Luis Mauricio M. Resende, do Laboratório de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina, pela forma cordial com a qual sempre fui recebido.

Ao prof. Dr. Lírio Schaeffer, Dr. Rodinei Medeiros Gomes, Dra. Cristine Machado Schwanke, Eduardo Cristiano Milke, André Ricardo Milke e Marcelo Rei, do Laboratório de Transformação Metalúrgica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, pela ajuda inestimável e amizade.

Ao prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira e a Márcia do Laboratório de Materiais Polímeros da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, pela atenção.

Ao prof. Dr. Amadeu Logarezzi da Universidade Federal de São Carlos, pelas sugestões e colaboração no início deste trabalho.

A todos do Laboratório de Cerâmica do IPEN, pela colaboração nas análises térmicas, e de partículas.

À Dra. Natalia Scherbakoff pelas análises térmicas realizadas nos laboratórios da Rhodia.

Ao Hidetoshi (Hidê) do Laboratório de Materiais Magnéticos do IPEN, pela ajuda nos fornos de sinterização.

À Sarita Montagna do Laboratório de Microscopia da COPESP-Marinha, pelas análises microscópicas, e ao Odair D. Rigo, pelas discussões técnicas e apoio.

À toda equipe do Laboratório de Caracterização Tecnológica da Engenharia de Minas da Poli-USP, pela cordialidade com que sempre fui recebido.

À secretária do Centro de Tecnologia de Materiais, Marlene de Fátima P. Marcelino, pela solicitude e atenção durante todos esses anos.

OMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP IPEN

Às secretárias da pós-graduação: Vera L. M. Garcia, Eliana L.G. dos Santos, Ilze Puglia e Ana M.C. P. Benassi, por toda a atenção e gentilezas prestadas.

Ao Sr. Fernando J. F. Moreira, chefe da Divisão de Ensino, pelo apoio e pela presença constante frente aos órgãos financiadores.

Aos amigos: Paulo H. Garzon, Dannylo A. Almeida, Marcos Aurélio M. Moura, Marcos Banik de Pádua, Vandré D. Venitelli, André L. S. Masson, Cornélio H. Suuchi, Tiago e Luis, por todos esses anos de amizade e incentivo.

Ao **CNPq**, pelo auxílio financeiro.

OBRIGADO A TODOS

CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DE PARTÍCULAS E REOLÓGICAS DE UM SISTEMA HETEROGÊNEO UTILIZADO EM MOLDAGEM POR INJEÇÃO A BAIXA PRESSÃO

João Vicente Zampieron

RESUMO

O processo de moldagem de pós por injeção é uma tecnologia recente, que oferece como vantagens a alta produção de peças de geometria complexa com baixo custo, dispensando operações secundárias de usinagem. A presente tese centrou-se na injeção em baixa pressão de massas constituídas de pós metálicos grosseiros. Tal processo inicia-se com a composição da massa, que é a combinação de pós de metal com ligantes orgânicos, obedecendo os seguintes passos: injeção em moldes, retirada dos ligantes, sinterização e, se necessário, operação de limpeza. Para a formulação da massa injetável é imprescindível a caracterização dos pós, o que é pouco difundido na literatura e traz muita controvérsia entre autores. Neste trabalho foi utilizado num primeiro momento um conjunto de caracterizações para pós finos (tamanho máximo de partículas abaixo de 25 μm) de aço inoxidável AISI 316 L. Posteriormente, fez-se a caracterização reológica das massas constituídas desses pós, em equipamentos diferentes, a fim de se encontrar o mais adequado para o processo de moldagem de pós por injeção a baixa pressão. No processo, a massa tem que apresentar um comportamento de baixa viscosidade e, como pode ser observado, nem todos os reômetros são sensíveis para detecção de viscosidade muito baixa. Os resultados da caracterização física foram correlacionados entre si e com a caracterização reológica, com o propósito de encontrar concordância entre seus valores. Finalmente, buscou-se a possibilidade de injeção de massas constituídas de pós metálicos grosseiros, atomizados a gás e a água; o que apresenta como principal vantagem, a redução de custos para o processo. Segundo a literatura, somente pós inferiores a 25 μm são possíveis de serem injetados. Contudo, partindo-se do conjunto de caracterização física de partículas e reológica de massas, pode-se chegar a formulação de uma massa adequada para pós grosseiros, caracterizados por partículas inferiores a 45 μm. Salienta-se que houve necessidade de alterar muito a massa, ou seja, trabalhar com muita cera, o que levou a uma condição pouco estável. Contudo verificou-se que massas constituídas de pós metálicos atomizados a gás são injetáveis, embora resultem em peças com um alto nível de porosidade, enquanto que pós atomizados a água não apresentaram condições de trabalho, sendo portanto, descartados.

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP IPEN

PHYSICAL CHARACTERISATION OF PARTICLES AND RHEOLOGICAL OF A HETEROGENEOUS SYSTEM USED IN LOW-PRESSURE INJECTION MOULDING

João Vicente Zampieron

Abstract

The powder injection moulding process is a recent technology, which offers as advantages a high production of complex geometry metal parts, with low cost, where secondary operations of machinery are unnecessary. The main of this thesis was centered on a coarse powders feedstock injection. The process begins with the composition of the mass, that is the combination of metal powders with organic binders. The following steps succeed injection in moulds, debinding, sintering and, if necessary, cleaning. For the formulation of the feedstock it is indispensable the characterisation of the powders. This is little mentioned in the open literature and brings up controversy among authors. At first, a series of powders characterisations of AISI 316 L stainless steel (below 25 μm) was adopted. The next step was to characterise the rheological behaviour of the feedstock using different rheological apparatus, so as to find the most appropriate equipment to the low-pressure powder injection molding process. The mass has to present a favourable rheological behaviour, which is low viscosity. The results of the physical characterisation were correlated among themselves and with the rheological characterisation. This was undertaken with the purpose of finding agreement among their values. Finally, the possibility of injection of water and gas atomised stainless steel coarse powders feedstock was studied. This presents as main advantage, the reduction of costs for the process. According to the literature, only powders with size below 25 μm are possible to be injected. Hence, starting from the physical characterisation of particles and rheological characterisation of the feedstock, the formulation of an appropriate mass was found for the coarse powders. These coarse powders were characterised by particles below 45 μm. In this case it was necessary to alter drastically the feedstock composition, using high amounts of wax, which lead to unstable rheological conditions. But, it was verified that feedstock constituted of coarse metallic powders which were gas atomised, are injectable, although, these powders resulted in samples with a high porosity level, while, coarse water atomised powders did not present work conditions, being therefore, discarded.

SUMÁRIO

Página

DEDICATÓRIA.....i

AGRADECIMENTOS.....iii

RESUMO.....vi

ABSTRACT.....vii

1 – INTRODUÇÃO.....1

2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....7

2.1 Histórico.....7

2.2 Moldagem de pós por injeção.....8

2.3 Obtenção dos pós metálicos.....12

2.4 Aço inoxidável AISI 316L.....14

2.5 Caracterização física de partículas.....15

2.6 Ligantes.....21

2.7 Composição da carga.....23

2.8 Formulação de carga para MPI.....24

2.9 Densidade de carga para injeção.....25

2.10 Caracterização reológica.....28

2.11 Injeção.....35

2.12 Retirada do ligante.....37

2.13 Sinterização.....39

3 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....43

3.1 Metodologia aplicada.....43

3.2 Materiais utilizados.....45

3.3 Equipamentos.....46

3.4 Métodos de análise.....48

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP - IPEN

3.5 Injeção de peças.....58
3.6 Retirada de ligantes.....60
3.7 Sinterização.....61

4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....62

Parte A . Sistemas heterogêneos pós finos(inferior a 25μm).....62

4.1 Caracterização física de pós metálicos e correlações.....62
4.2 Caracterização de ligantes.....70
4.3 Caracterização reológica de massas.....73
4.4 Estudo reológico de um sistema considerado injetável 88
4.5 Injeção de peças.....90

Parte B. Sistemas heterogêneos – pós grosseiros(inferior a 45μm)....95

4.6 Caracterização física das partículas.....95
4.7 Caracterização reológica das massas constituídas de pós metálicos atomizados a água e a gás.....101
4.8 Sinterização e propriedades mecânicas.....104
4.9 Considerações finais.....105

5 – CONCLUSÕES.....106
5.1 Quanto às caracterizações físicas de partículas.....106
5.2 Quanto à caracterização reológica das massas.....107
5.3 Quanto ao sistema heterogêneo – pós finos.....109
5.4 Quanto ao sitema heterogêneo – pós grosseiros.....111

6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFIAS.....113
7 – Sugestões para futuros trabalhos.....125

1. INTRODUÇÃO

A moldagem de pós por injeção (MPI) é um processo de conformação, que envolve uma mistura de pós com ligantes constituintes orgânicos, injeção, retirada do ligante e sinterização. A grande vantagem deste processo é que proporciona aos materiais metálicos, cerâmicos ou compósitos, a mesma versatilidade, no que se refere à conformação observada nos materiais termoplásticos produzidos por injeção. O principal aspecto é possibilitar a fabricação de peças com formatos complexos, valendo-se da alta produtividade e elevado grau de automação verificados nos processos de injeção (JONHSON, 1997; M & M, 1997, COHRT, 1999).

A moldagem de pós por injeção permite produção em série de peças de alta precisão e complexidade de forma, abrindo um novo horizonte de soluções de engenharia e projetos, possibilitando obtenção de peças complexas, até então inviáveis pelos processos disponíveis, incluindo a compactação e a sinterização. Outro aspecto importante é o acabamento superficial, que pode dispensar a usinagem posterior (Op.cit).

Uma outra vantagem conferida por esta técnica, vem a ser a fabricação de peças que apresentam, devido a alta taxa de produção, uma minimização de custos. Porém, nessas peças de geometria complexa, os problemas relativos às dimensões tais como: empenamento, contrações, variações em determinadas secções sejam transversais ou longitudinais, ainda não foram totalmente resolvidos (MARTYN, 1999; MANGELS, 1994).

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP - IPEN

Segundo JOHNSON (1997), na América do Norte estima-se a existência de um mercado de 100 milhões de dólares, e por volta de 40 empresas produzindo peças utilizando o processo MPI. É importante ressaltar ainda, que tal processo, tem como principais áreas de aplicação, as industrias de computadores e impressoras, industrias automobilísticas e aeronáuticas, máquinas registradoras e copiadoras, máquinas têxteis, indústrias de armas leves, indústrias eletrônicas, de eletrodomésticos e de comunicações, dispositivos médicos, odontológicos e ópticos, e instrumentação de modo geral (GERMAN, 1990).

O processamento por MPI envolve, além da mistura do pó com o ligante polimérico, e injeção, outras etapas que se compõem de retirada de ligante, que pode ser térmica e/ou química, e sinterização.Tal processo utiliza os mesmos equipamentos usados pela indústria de transformação de plásticos.

No processo de moldagem existem duas possibilidades de produção de peças: uma à alta pressão, já bastante explorada e conhecida, e outra à baixa pressão, ainda pouco divulgada. Até o momento a literatura tem se concentrado na moldagem de pós metálicos por injeção a alta pressão, enquanto a baixa tem sido explorada com pós cerâmicos.

As formulações de cargas e teorias de moldagem de pós metálicos, são voltadas para a alta pressão. No entanto, o processo a baixa pressão apresenta perspectivas muito positivas no tocante a produção de peças metálicas, o que requer um conhecimento mais profundo das características físicas do pó e reológicas da massa, para que se possa produzir massas metálicas injetáveis.

Tais massas se caracterizam pela baixa viscosidade, onde poucos reômetros apresentam sensibilidade para sua detecção. Portanto, vale salientar, que esta é uma questão que se coloca de forma inexplorada pela literatura.

Alguns autores, como MARTYN (1999), e MANGELS (1994), mostraram que há mais benefícios no processo de injeção a baixa pressão, do que na alta, tais como a diminuição de vazios, a redução de empenamentos e de trincas, após retirada de ligantes, e durante a sinterização. Tais fenômenos, observados a alta pressão, são decorrentes de tensões induzidas durante a injeção da massa na matriz. O grande desafio portanto, está no desenvolvimento do processo de baixa pressão, pois, o custo das matrizes, a manutenção e a simplicidade operacional do equipamento em relação à alta pressão, são compensadores.

A caracterização prévia, torna-se de fundamental importância, pois vai definir o sucesso no processo final, principalmente no tocante á formulação da carga injetável. Neste sentido, o propósito deste trabalho, foi produzir peças de aço inoxidável AISI 316 L, utilizando-se pós finos, atomizados a gás, e grosseiros, atomizados a água e a gás. Este estudo pretende contribuir para produção de pós de alta tecnologia que deverão ser preparados por centros de pesquisas e indústrias.

Quando se utiliza o processo a alta pressão, procede-se a uma prévia mistura fora da injetora, para uma posterior injeção, visto que para este processo, o equipamento não permite que a massa seja preparada em seu interior, o que se caracteriza em desvantagem em relação a baixa pressão. Neste sentido, o trabalho pretendeu encontrar vínculos que estabeleçam conexões entre todas as caracterizações físicas dos pós metálicos utilizados, e a caracterização reológica da massa, de forma a otimizar um sistema de ligantes, permitindo a produção de peças

de aço inoxidável, utilizando o processo de moldagem de pós por injeção, à baixa pressão.

Para o processo de baixa pressão, uma vez atingidas as propriedades ideais de mistura, são regulados os parâmetros de injeção, isto é, temperatura, tempo e pressão de injeção; e assim a moldagem é efetuada, sendo que a peça obtida, é denominada de corpo a verde. Este trabalho pretende contribuir na consolidação do conhecimento dos materiais utilizados neste processo. As correlações entre os parâmetros físicos, e entre esses e os reológicos foram consideradas, a fim de contribuir para os possíveis ajustes nas variáveis do processo.

Os objetivos da presente tese se pautaram nos seguintes aspectos:

1. Propor um conjunto de procedimentos para caracterizações físicas de pós metálicos. O ponto de partida foi a busca do agente dispersante para a análise da distribuição do tamanho de partícula - um dos ítens de caráter inédito no corpo da tese, visto que não há menção em literatura.

   Neste item, também se propôs, a correlação entre a área de superfície específica, tamanho médio de partícula, teor de umidade, morfologia das partículas e densidades solta, batida, hidrostáticas e picnométrica; a fim de estabelecer conexões entre estas, contribuindo na normatização para a metodologia de caracterização de pós metálicos.

2. Estudar o comportamento reológico de sistemas heterogêneos, constituídos de pós de aço inoxidável AISI 316 L, e um conjunto de ligantes (polietileno de baixa densidade, cera de carnaúba, cera microcristalina e parafina) de composição estabelecida, através do modelo de carga crítica.

Utilizou-se três diferentes reômetros para verificar aquele que apresenta melhor resposta para as massas utilizadas no processo de baixa pressão.Tal procedimento, teve como objetivo determinar a melhor formulação para ser utilizada no processo de MPI, à baixa pressão.

3. Produzir massas constituídas de pós metálicos grosseiros atomizados a água e a gás (tamanho de particulas superior a 20 μm), de formulações injetáveis no processo MPI à baixa pressão. Para atingir o próposito, utilizou-se como ferramentas, os conhecimentos obtidos através das caracterizações físicas de partículas apresentadas no ítem 1, e do estudo do comportamento reológico de massas constituídas do mesmo sistema de ligantes, apresentadas no ítem 2.

A literatura tem frisado que somente pós com características finas (tamanho de partículas inferior de 20 μm) são possíveis de serem injetadas. Este é outro aspecto inédito da presente tese, no tocante ao processo de moldagem por injeção de pós metálicos a baixa pressão.

Para atingir tais objetivos, o presente trabalho foi realizado em dua etapas. Num primeiro momento foi utilizado pós metálicos constituidos de tamanho de partículas inferior de 20 μm em concordância com a literatura. Após definir parâmetros de caracterização física de partículas, tais como: distribuição de tamanho de partícula, área de superfície específica, geometria, etc, as massas para injeção foram preparadas e caracterizadas do ponto de vista rológico, com o intuito de estabelecer o equipamento mais adequado e respectivas faixas de viscosidades e taxas de cisalhamento para o sistema heterogêneo adotado (pó metálico mais ligantes).

Sómente após a primeira etapa, buscou-se a utilização de pós metálicos grosseiros, caracterizados por partículas abaixo de 45 μm,

atomizadas a gás e a água. A etapa inicial, foi tomada como referencial tanto no que diz respeito a caracterização física de partículas, como a reológica das massas na busca de condiçoes de injetabilidade para o sistema consitituido de pós metálicos grosseiros.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2. 1 Histórico

Em 1920, teve início a técnica de moldagem de injeção de pós cerâmicos, na fabricação de velas de ignição, vindo posteriormente a ser substituído, pela prensagem isostática (SCHWARTZWALDER, 1994).

Em 1950, a União Soviética aplicou o processo comercialmente, para obtenção de peças cerâmicas, e somente após 1960, o interesse por este processo se consolidou devido, principalmente, ao desenvolvimento de rotores de turbinas automotivas, de fabricação inviável por qualquer outro processo.

Em meados da década de 70, a técnica começou a ser utilizada com objetivos de obtenção de formas pequenas e complexas para materiais metálicos.

O **diagrama de Venn,** ilustrado na Figura 1, apresenta um esquema de seleção para aplicação do processo de injeção. As três considerações básicas, são expressas por círculos. A intercecção dos três círculos, é a área mais atrativa para a aplicação do processo de moldagem de pós por injeção (EDIRISINGHE, 1986; GERMAN, 1990; MANGELS, 1994).

Figura 1 – Diagrama de Venn ilustrando a melhor aplicação do processo de moldagem por injeção (GERMAN, 1990).

2. 2 Moldagem de pós por injeção (MPI)

A metalurgia do pó está avançando em todos os setores e entre eles está a moldagem de pós por injeção (MPI). Tal técnica permite obter peças de geometria complexa em grande quantidade a custo competitivo.

A tabela 1 mostra de forma comparativa as vantagens econômicas e as propriedades de materiais obtidos via MPI e por outros processos. Segundo os dados, a redução do custo final pode ser significativa (M & M, 1997).

Tabela 1- Quadro comparativo de processos de conformação (M & M, 1997).

Características	Usinagem	MPI	Fund.de Precisão	Metal. do Pó convencional
Densidade (%)	100	98	100	85
Alongamento	alto	alto	médio	Baixo
Resist. Tração	alta	alta	alta	Baixa
Dureza	alta	alta	alta	Baixa
Complexidade de forma	média	alta	média	Baixa
Acab. Da superfície	alto	alto	médio	Baixo
Custo	alto	baixo	médio	Baixo
Volume de produção	baixo	alto	médio	Alto

A principal vantagem da MPI está na capacidade do processo produzir componentes acabados com a forma definitiva ("net shape") sem necessitar de operações secundárias extensivas, que elevam o custo do produto. O processo de injeção, como já foi escrito, é similar àqueles usados para moldagem de polímeros. Consiste em pós metálicos ou cerâmicos combinados com ligantes orgânicos e injetados em moldes com formas pré definidas. Passos subsequentes envolvem remoção destes ligantes, que é uma etapa crítica do processo, e pode ser de via química ou térmica, seguida por sinterização (HOLME, 1993, HENS & LEE, 1989).

O processo pode ser dividido em alta pressão (pressões usuais em torno de 60 MPa) e baixa pressão (até 0,7 Mpa)(MANGELS, 1994, MARTYN, 1999) Para ambos os casos, são desejáveis pós metálicos finos constituído por particulas de geometria esférica, inferiores a 20 μm Isto, para que haja um melhor compromisso quanto a molhabilidade dos pós pelo ligante, e homogeneidade do material

A mistura é aquecida até formar uma massa pastosa, que é injetada sob pressão num molde fechado A pressão na cavidade produz uma distribuição de densidade homogênea na moldagem, que pode ser retida durante a sinterização, se o processo for cuidadosamente controlado

Quanto aos ligantes, pode-se notar que existe uma grande variedade sendo utilizada A escolha do ligante deve levar em conta as características dos pós, as propriedades reológicas da mistura e, principalmente, o método que será empregado na sua extração, a qual representa uma parte crítica do processo

Em geral, a literatura não cita dados relativos à ligantes e as possibilidades de misturas entre estes, e entre estes e os pós metálicos, utilizados no processo a baixa pressão As formulações, são em geral, feitas para o processo de alta pressão Assim, no presente trabalho, este se torna um item a ser tratado do ponto de vista reológico (GERMAN, 1990, ZAMPIERON et al , 1999a, 1999b)

A injeção de pós metalicos é adequada para peças pequenas (ate 20 mm) com formas complexas, com tolerâncias dimensionais da ordem de 0,3 % da dimensão nominal da peça, embora alguns autores tenham reportado peças com dimensões maiores Com um processamento mais preciso, é possivel obter peças com 0,1 % da tolerância dimensional (JOHNSON, 1992, GONÇALVES & PURQUÉRIO, 1996)

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP IPEN

Os pós para moldagem por injeção devem apresentar características muito específicas, ou seja, devem ser finos, e o tamanho máximo de partículas deve ser inferior a 20 μm, arredondados e com distribuição bimodal, segundo pesquisadores como GERMAN & BOSE (1997).

Os pós obtidos através de atomização a gás são de maior interesse por satisfazerem os requisitos de dimensões e geometria, como exposto anteriormente, mas segundo a literatura, a atomização a água, vem despontando como técnica altamente viável na produção de pós de baixo custo, embora não haja consenso quanto a este fato (JOHNSON, 1992; NYLUND et al., 1995; SAVAGE & GRINDER, 1992; SCHLIEPER et al., 1992).

A MPI pode ocupar hoje, um espaço na indústria, onde podem ser combinados lotes médios de produção, ou lotes grandes com peças de complexidade muito elevada. As rotas iniciais de entrada da MPI são os mercados de peças microfundidas, e pequenos componentes da moldagem de pós convencional, com operações secundárias como as de usinagem.

Até o momento não há menção na literatura, com trabalhos com pós de granulometria acima de 20 μm, e este será aspecto central a ser tratado neste trabalho, pois projeta perspectivas no sentido de redução de custos, que é uma das preocupações das indústrias ligadas a este assunto.

Uma variedade muito grande de ligantes, que podem ser considerados como sendo misturas de constituintes orgânicos de

diferentes pesos moleculares, tem sido utilizada. A escolha do ligante adequado deve levar em consideração as características físicas e químicas do pó metálico, as propriedades reológicas da mistura (pó metálico mais ligante), e principalmente o método que será empregado na

etapa de retirada do ligante, ou seja, térmica ou termo-química (CHUNG et al. 1990; CAO et al. 1991).

A homogeneização da mistura é determinante para a obtenção de peças sem defeitos. Segundo RAMAN et al, (1993), vários misturadores podem ser utilizados tais como; misturadores do tipo Z, planetário, extrusoras de rosca simples ou dupla. Caso não haja uma distribuição homogênea de ligantes na massa, a peça injetada vai apresentar empenamento durante a sinterização (ERICKSON & AMAYA, 1993)

Os ciclos de sinterização utilizados em MPI são semelhantes aos empregados na metalurgia do pó convencional. São normalmente utilizadas temperaturas um pouco mais elevadas, visando uma maior densificação. Valores de densidade da ordem de 98% da densidade teórica são obtidos freqüentemente (HENS & LEE, 1989; CAI & GERMAN 1995; GERMAN, 1990).

2.3 Obtenção dos pós metálicos

Os métodos que podem ser utilizados na produção de pós finos, são: a moagem, métodos químicos e atomização (GERMAN, 1994; NYLUND et al., 1995).

Apesar de possibilitar a obtenção de pós extremamente finos, a moagem não se adequa às necessidades da MPI, já que os pós moídos

são geralmente de morfologia irregular, possuindo também um elevado nível de contaminação superficial. A questão da limpeza superficial é fundamental, para uma sinterização adequada.

Os métodos químicos (precipitação química e decomposição a partir de um gás), mostram-se como altenativas fortes, para a produção de pós para MPI. Tal técnica, permite a obtenção de pós extremamente finos, puros e arredondados, requisitos estes, importantes para o processo de moldagem de pós por injeção (JAPKA,1991).

A atomização de pós metálicos apresentam básicamente duas rotas, ou seja, atomização a água e atomização a gás inerte. A atomização a água, em pressões elevadas (até 1000 kg/cm^2), é uma técnica que se mostra positiva no mercado para a produção de pós para MPI, visto que o seu custo é inferior aos dos pós atomizados a gás. A grande vantagem, conferida aos pós atomização a gás, vem a ser a produção de pós com características de tamanho de partículas finas, e de morfologia esféricas (HARTWIG et al., 1998; BIANCANIELLO et al, 1990; GERMAN, 1990).

As técnicas de produçãode pós metálicos e respectivas características podem ser visto na tabela 2. (GERMAN, 1990).

Tabela 2 - Técnicas de produção de pós metálicos(GERMAN, 1990)

Técnica	Tamanho médio de partícula(μm)	Morfologia	Custo
Atom. a gás	20 –40	esférico	alto
Atom. a água	10 – 40	arredondado	moderado
Atom. centrifuga	25 –40	esférico	alto
Carbonila	1 – 10	esférico	moderado
redução de óxido	1 – 10	poligonal	moderado
Precipitação	0,01 – 3	poligonal	baixo
Moagem	0,1 – 40	irregular	moderado

2.4 Aço inoxidável AISI 316 L

O que motivou a utilização do aço inoxidável, como material de trabalho, foi o fato de possuírem grande aplicação em ambientes agressivos. Dentre eles, os aços inoxidáveis austeníticos são, atualmente, os materiais de maior consumo para uma série de aplicações, em ambientes corrosivos, quer à altas temperaturas, ou à temperatura ambiente. Além disso, os aços austeníticos são fáceis de trabalhar, pertencendo a um grupo importante de aços de construção.

A ductilidade e maleabilidade dos aços inoxidáveis austeníticos, também é considerável, e permite conseguir qualquer manipulação a frio, com um elevado grau de deformação (HONEYCOMBE, 1985).

A capacidade de encruamento dos aços inoxidáveis austeníticos é muito mais acentuada, que nos demais tipos, o que requer ferramentas de

rendimento particularmente elevado, para estampagem, laminação e trefilação a frio (Op. Cit).

Os aços inoxidáveis austeníticos distinguem-se, particularmente, pela extraordinária resistência aos mais variados agentes corrosivos. Outra aplicação, vem da necessidade de elevadas propriedades mecânicas inalteráveis em instalações, que estão sujeitas a temperaturas elevadas. Isto evita trocas freqüentes, de diversas peças e conseqüente interrupções de trabalho, o que implicaria em desperdício de tempo e material.

Todas essas características fazem com que os aços inoxidáveis austeníticos, tenham uma diversidade muito grande de aplicações. Eles são encontrados na indústria aerospacial, na indústria automotiva,

química, eletrônica, da construção civil, e até mesmo, na medicina. Assim, pode-se encontrar aço inoxidável austenítico sinterizado em: assentos para bancos de aviões, dispositivos para "sprays" de fungicidas, em fechaduras de cintos de segurança de automóveis, equipamentos dentários, etc. (CAI & GERMAN, 1995; NYLUND et al., 1995).

A tabela 3 ilustra a composição de um aço inoxidável AISI 316 L, que devido as propriedades expostas acima, é o material usado no presente trabalho.

Tabela 3 – Composição química (% em peso) do aço inoxidável AISI 316L

Elemento Químico	Composição
C	0,03 (máx)
Si	1 (máx)
Mn	2 (máx)
P	0,045 (máx)
S	0,030 (máx)
Cr	17
Mo	2,5
Ni	12
Fe	65,49

2.5 Caracterização física de partículas

As caracterizações físicas de pós metálicos são abordadas na literatura, de forma dispersa e sem nenhuma metodologia, principalmente quando se trata de refinamento dos dados, como é exigido pela técnica de moldagem de pós por injeção.

Diante disso, o rol de caracterizações físicas abordadas no presente trabalho são: distribuição do tamanho médio, morfologia, teor de umidade, e, área de superfície específica das partículas. Existem correlações possíveis, que possibilitam, entre tais parâmetros, um melhor controle durante a análise, o que será tratado em resultados e discussão.

2.5.1 – Distribuição do tamanho de partícula

A distribuição de tamanho de partículas é um parâmetro, que fornece informações a respeito do intervalo de tamanho em que se situa a população de partículas, e o comportamento desta população, ou seja, monomodal, bimodal, etc. O conhecimento de tal parâmetro auxilia as correções no processo, de forma a manter as características de um produto, em termos de desempenho e reprodutibilidade de suas propriedades finais (GERMAN, 1990).

Entretanto, estas técnicas de análise tem sido utilizadas por pesquisadores, sem atentarem para um prévio ensaio, a fim de se encontrar o agente dispersante adequado. A distribuição do tamanho de partículas, pode ser medida através de difração de luz Laser, ou utilizando-se de um Sedígrafo (raio-X). Ambas as técnicas necessitam de pós em suspensão, para serem feitas as análises.

2.5.1.1 – Agentes dispersantes

Para uma análise criteriosa para ambas as técnicas anteriormente citadas, é necessário um eficiente agente dispersante, cuja função seria manter o conjunto de partículas em suspensão, durante todo o tempo de análise. Isto evita que os pós se aglomerem, o que faz com que sedimentem rapidamente. Isto é freqüente em pós metálicos, devido a sua alta densidade e tamanho, quando comparados com pós cerâmicos.

Um controle da estabilidade de suspensões pode ser obtido pelo conhecimento do potencial zeta, que pode ser definido como a diferença do potencial eletrostático dado pelas cargas num ponto do líquido e um ponto muito próximo da superfície da partícula. Todos os materiais em

contato com um líquido adquirem uma carga e o potencial zeta é um importante indicador desta carga. Quanto maior o valor do potencial zeta mais estável é o sistema, e consequentemente mais eficiente o agente dispersante em manter a suspensão (BERGSTROM & PUGH, 1994; WEINER et al., 1999; ZAMPIERON et al., 1999a).

Três efeitos principais podem ser responsáveis pelas dispersões: o efeito elétrico, estéreo e eletro-estéreo.

- O **efeito elétrico** é tratado pela teoria da dupla camada, ou teoria DVLO (Derjaguin; Verwey; Landau; and Overbeek), a qual descreve o jogo entre repulsão eletrostática e atração de Van der Waals. Quando uma partícula é imersa em uma solução, adquire carga em sua superfície. A carga da sua superfície, mais a camada de íon difusa em sua superfície, constituem a dupla camada elétrica. Alguns sais podem induzir a uma única carga, de tal forma que tem-se um efeito de repulsão entre as partículas, mantendo–se a suspensão desejada.

- O **efeito estéreo**, é conseguido pela absorção de grandes moléculas ou polímeros na superfície das partículas, criando uma repulsão entre as partículas.

- Em vários sistemas, principalmente os biológicos, requerem uma combinação de **efeitos eletrostáticos e estéreos**, através da ação de policátions e poliânions (BERGSTRÖM & PUGH, 1994; RUSSEL et al., 1989).

2.5.2 – Área de superfície específica

A natureza da superfície individual das partículas é um fator importante, com forte peso para força motora de sinterização, e para resistência verde do compacto. É um parâmetro difícil de descrever quantitativamente, e por isso, é descrito simplesmente pela rugosidade superficial das partículas, em escala microscópica.

Pós atomizados a água, normalmente apresentam alta rugosidade superficial, observáveis em ampliações relativamente baixas, ao contrário dos pós atomizados a gás, que podem ter rugosidade muito fina. Uma forma de determinar tal parâmetro, é através da técnica de BET (Brunauer, Emmett and Teller). Tal método, é utilizado para a determinação de área de superfície de partículas, e fundamenta-se na adsorção e desorção de gases pela superfície, sendo a técnica requerida toda vez que a superfície seja uma condição necessária para um processo.

A técnica BET permite também, classificar os poros nas partículas que constituem os pós, de acordo com os seus tamanhos:

(i) poros com larguras que excedam a 50 nm (0,05 μm) são chamados de macroporos;

(ii) poros com larguras entre 2 nm e 50 nm são chamados de mesoporos;

(iii) poros com larguras até 2 nm são chamados de microporos

Tal classificação é de extrema importância em tecnologia que envolvam estudos mais criteriosos de partículas (ROUQUEROL et al., 1994; SING et al., 1985).

2.5.3 Tamanho médio de partículas – técnica Fisher

A análise via FISHER é uma técnica aplicável para partículas abaixo de 50 μm, e é baseada na taxa de escoamento de um gás, passando entre as partículas. A variação da taxa de escoamento com pressão é utilizada para determinar o diâmetro médio do tamanho de partículas, e através da equação:

$$S = \frac{6}{\rho d} \qquad (1)$$

onde ρ é a densidade teórica do metal, e d é o diâmetro de partículas, pode-se obter a área de superfície específica S.

Uma possibilidade que tal técnica permite, é obter a área de superfície específica, e correlacioná-la com as medidas de BET, Sedígrafo ou Cilas, os quais fornecem distribuição do tamanho de partícula, servindo como parâmetro verificador, durante as análises (ZAMPIERON et al., 1999a).

2.5.4 – Morfologia e topografia das partículas

A morfologia ideal das partículas, segundo a literatura (THUMMLER & OBERACKER, 1993), é a esférica com superfície lisa. Isso é decorrência do processo utilizado para a obtenção dos pós, ou seja, os obtidos via atomização a gás, que apresentam geometria esférica, e os obtidos via atomização a água, de geometria irregular, com alto índice de irregularidade superficial. Isto vai influir de forma negativa no processo de injeção, principalmente no de baixa pressão.

2.5.5 – Teor de umidade

Este é um importante parâmetro para o processo de moldagem por injeção, principalmente na etapa de retirada do ligante, pois a água absorvida e adsorvida, pode favorecer ligações secundárias, ou seja, pontes de hidrogênio, refletindo em trincas, empenamentos, etc. das peças, durante a extração dos ligantes.

Alguns trabalhos revelaram que, após os pós serem secos em estufas, à temperaturas em torno de 100 °C, durante pelo menos 1 hora, há uma melhora na mistura dos pós com agentes ligantes. A diminuição da umidade, pode levar a uma provável redução na formação de pontes de hidrogênio (ZAMPIERON, 1999a) para pós finos (granulometria inferior a 25 μm). Isto explicaria a menor incidência de empenamentos e trincas, nas peças sinterizadas, cujos pós foram submetidas a uma etapa de secagem.

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP - IPEN

2.6- Ligantes

O ligante é um veiculo temporário, que promove o empacotamento homogêneo do pó na forma desejada, dando resistência a verde ao compactado, e mantendo as partículas na forma obtida do molde, até o início da sinterização. Por esta razão, muito embora o ligante não dite a composição final do produto, ele tem grande influência no sucesso do processamento (GERMAN AND BOSE,1997; ANWAR et al., 1995).

Os ligantes são sistemas multicomponentes, tendo um grande comprometimento com as propriedades da mistura e com as etapas posteriores. A mistura é feita de tal forma, que haja uma boa

molhabilidade do pó, boa homogeneidade e viscosidade, que de acordo com a literatura, se encontra entre 15 e 40 Pa.s (GERMAN, 1990). Já outros autores como (ZAMPIERON et al., 1999[a], ZAMPIERON et al. 2001), trabalharam com viscosidades mais baixas, mostrando que para baixa pressão, pode-se encontrar valores em torno 1 a 5 Pa.s.

O tipo de ligante utilizado irá definir a fração máxima de pó, que pode ser utilizada, a qual usualmente fica entre 54 e 64 %, em volume. As características que um ligante deve apresentar, segundo a literatura (GERMAN, 1990; THUMMLER & OBERACKER, 1993) são:

-baixissima viscosidade
-boa molhabilidade aos pós
-boas propriedades mecânicas
-facilidade de remoção de resíduos
-custo razoável
-baixa toxicidade

A Tabela 4 (GERMAN, 1990) apresenta uma lista de ligantes típicos, utilizados em MPI. Os ligantes são, basicamente, compostos de

um polímero (normalmente um termoplástico), e aditivos, também orgânicos.

Tabela 4 - Ligantes típicos utilizados em moldagem de pós por injeção (% em volume) – MPI (GERMAN, 1990)

Composição 1	Composição 2
70 % parafina 20 % cera microcristalina 10 % metil etil cetona	67 % polipropileno 22 % cera microcristalina 11 % ácido esteárico
Composição 3	**Composição 4**
33 % parafina 33 % polietileno 33 % cera de abelha 1 % de ácido esteárico	69 % parafina 20 % polipropileno 10 % cera de carnaúba 1 % ácido esteárico
Composição 5	**Composição 6**
45 % poliestireno 45 % óleo vegetal 5 % polietileno 5 % ácido esteárico	65 % de resina epóxi 25 % de cera 10 % de estearato butílico
Composição 7	**Composição 8**
25 % de propileno 75 % óleo de amendoim	50 % cera de carnaúba 50% polietileno
Composição 9	**Composição 10**
35 % polietileno 55 % cera de parafina 10 % ácido esteárico	58 % poliestireno 30 % óleo mineral 12 % óleo vegetal
Composição 11	**Composição 12**
98 % anilina 2 % parafina	56 % água 25 % metil celulose 13 % glicerina 6 % ácido bórico
Composição 13	**Composição 14**
72 % poliestireno 15 % polipropileno 10 % polietileno 3 % ácido esteárico	4 % agar 3 % glicerina 93 % água

Para o processo de baixa pressão, uma vez atingidas as condições ideais de mistura, são regulados os parâmetros de injeção, isto é, temperatura, tempo de injeção e pressão de injeção. Assim, a moldagem

é efetuada, sendo que a peça obtida é denominada de corpo a verde. Se o processo for a alta pressão, procede-se a uma pelotização e armazenamento da mistura, para uma posterior injeção.

2.7 – Composição da carga

A carga a ser moldada por injeção é composta por pós metálicos, ou cerâmicos e ligantes orgânicos, objetivando a obtenção de uma mistura homogênea entre o material particulado e o ligante. A mistura desses componentes tem como objetivo preparar a carga para injeção.

Esta é uma etapa necessária, tendo em vista as diferenças de densidade dos componentes da carga e a conseqüente tendência à segregação, durante a manipulação. Este é um momento, em que se deve levar em conta as características do pó, tais como, o empacotamento e a fração volumétrica, bem como, a viscosidade da massa (HENS & LEE, 1989; HENS et al. 1991).

A mistura pode ser preparada em vários tipos de equipamentos, havendo geralmente, a necessidade de aquecimento. O processo de extrusão é utilizado com maior freqüência, devido ao fato de possibilitar uma homogeneização eficiente da massa. Extrusoras de rosca dupla apresentam, boa relação homogeneidade-produção, permitindo um processamento contínuo, levando a uma alta molhabilidade entre o pó metálico/cerâmicos e os constituintes orgânicos (EDIRISINGHE, 1986; GERMAN, 1990; MUTSUDDY, 1989).

Como há uma tendência na especialização de cada uma das etapas da MPI, já é possível encontrar no mercado, fornecedores da mistura pronta para injeção, conforme BLOEMACHER et al.(1997).

A adição de constituintes orgânicos possibilita a injeção da mistura, de modo a reproduzir o formato desejado. As características dos pós e dos constituintes orgânicos, tem importância fundamental nas etapas que se seguem (HENS & LEE, 1989; NYLUND et al., 1995; GONÇALVES & PURQUÉRIO, 1996).

Caso não haja uma mistura homogênea ao longo da peça, poderão ser observados problemas de empenamentos, após a sinterização (ERICKSON & AMAYA, 1993).

2.8 Formulação de carga para moldagem por injeção

Uma carga de injeção é formada a partir da adição sucessiva de pó metálico, a um dado sistema de ligantes. Isto é feito até o momento em que seja atingida a carga crítica de injeção, ou seja, a fração volumétrica máxima de pó metálico, aceitável pelo sistema, com a devida molhabilidade do pó. A massa deste pó na mistura, pode ser calculada, segundo GERMAN (1990), de acordo com a equação abaixo:

$$m_p = \frac{m_l . X_{vp} . \rho_p}{\rho_l . (1 - X_{vp})} \qquad (2)$$

onde : m_p = massa do pó metálico

m_l = massa do ligante

X_{vp} = fração volumétrica do pó metálico

ρ_p = densidade picnométrica do pó

ρ_l = densidade do ligante

O reconhecimento do ponto de carga crítica, pode ser fundamentado nas caracterizações de densidade, reologia e comportamento térmico da mistura. Em termos de densidade, pode-se dizer que a carga crítica é a fração volumétrica máxima, para a qual a densidade experimental de uma carga, ainda é igual à densidade teórica. Por outro lado, em termos de reologia, uma carga injetável a baixas pressões, deve apresentar comportamento pseudoplástico e a viscosidade na temperatura de injeção deve ser inferior a 40 Pa.s (GERMAN, 1990; THÜMMLER & OBERACKER, 1993; WARREN & GERMAN, 1988).

2.9 Densidade da carga de injeção

Modelos matemáticos podem ser usados para descrever as relações entre características e cargas de pós, e sistemas de ligantes orgânicos. Sistemas com densidades batidas, relativamente altas, requerem baixas concentrações de ligantes, para que seja atingida a carga crítica de pó.

A carga ótima de pó, conterá um pouco menos desse material, do que a carga crítica, a fim para acomodar flutuações inerentes em pós, ligantes, mistura e contração na sinterização. Baseados em dados disponíveis, estima-se que a carga ótima, esteja na faixa de 2 a 5 % abaixo da carga crítica de um dado pó, para um dado sistema de ligantes.

A densidade teórica pode ser calculada segundo GERMAN, (1990) pela equação abaixo:

$$\rho_t = \rho_p X_{vp} + \rho_l.(1 - X_{vp}) \qquad (3)$$

onde: ρ_t = densidade teórica da massa

X_{vp} = fração volumétrica do pó

ρ_l = densidade do ligante

ρ_p = densidade do pó metálico

rearranjando a equação acima temos:

$$\rho_t = \rho_l + X_{vp}(\rho_p - \rho_l) \qquad (4)$$

onde a carga crítica é dada por:

$$C_o = 0.96.X_{vc} \qquad (5)$$

onde : C_o = carga ótima

X_{vc} = fração volumétrica crítica (carregamento crítico)

No caso do gráfico de carga crítica (Figura 2), nota-se que, desde o momento em que só há ligantes no sistema, até pouco mais de 60 % em volume de pó metálico, o valor de densidade, medido experimentalmente, é exatamente igual ao valor teórico da densidade dado pela reta, que termina na densidade teórica do pó metálico. A partir deste valor, que é a carga crítica do sistema, adições sucessivas de pó metálico passam a provocar uma queda na densidade e a curva dada pelos pontos

experimentais, tende à densidade batida do pó metálico (GERMAN, 1990; GERMAN & BOSE, 1997).

A figura 2 é um gráfico de determinação de carga crítica, por densidade de carga injetável ("feedstock"). Tal representação de

composição, indica a fração volumétrica máxima de pó metálico em relação ao ligante.

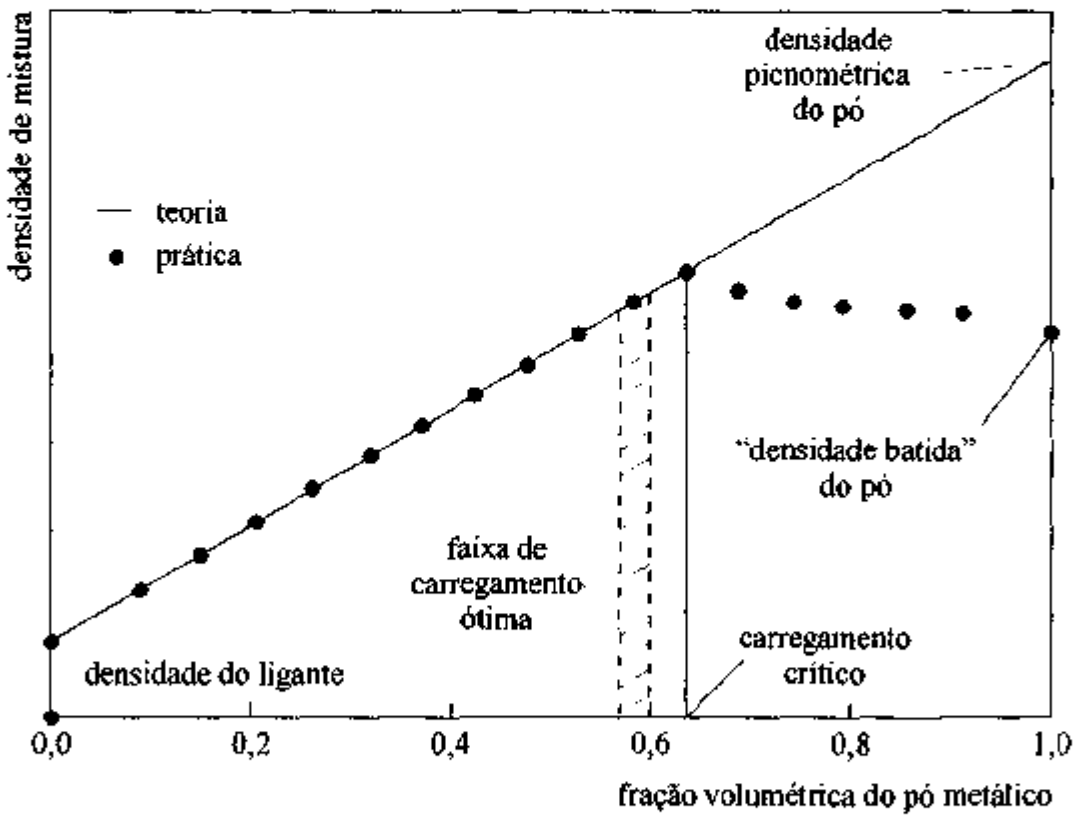

Figura 2 – Modelo de determinação de composição através da carga crítica (GERMAN, 1990).

2.10 Caracterização reológica

2.10.1 – Conceitos

A reologia é definida como sendo "o estudo de mudança na forma e no fluxo do material". É portanto, uma ciência que lida com o fluxo e

as deformações que resultam desse fluxo, envolvendo fricção do fluido. A viscosidade pode, então, ser definida como sendo: a fricção interna ocasionada, quando uma camada de fluido, se move contra outra camada de fluido.

Isaac Newton propôs um modelo para descrever esse processo, desenvolvendo um conceito mais perceptível de viscosidade, em termos de quantidades mensuráveis. Assim, pode-se obter medidas desta fricção interna de um fluido, considerando-a como uma resistência ao fluxo, e denominá-la viscosidade.

A representação da definição de Newton pode ser expressa pelo modelo de dois planos paralelos, de fluidos de área igual (A), separados por uma distância (x), e movendo-se em uma mesma direção, a diferentes velocidades (dv/dx), conforme ilustrado na Figura 3

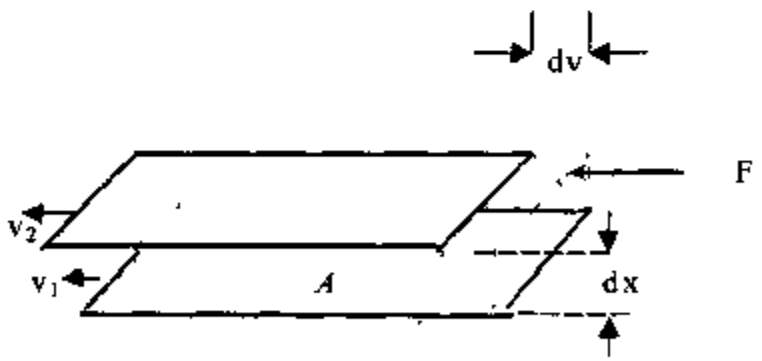

Figura 3 - Modelo de dois planos mostrando gradientes de velocidade.

Nesta figura, a área é representada por "A" e dada em cm^2, a distância que separa os dois planos é "dx "; e as velocidades as quais se movem são "v_1" e v_2". Newton assumiu que, a força "F" necessária para manter a diferença de velocidade, é proporcional à diferença em velocidade, através do líquido ou da velocidade gradiente.

Isso, expresso em fórmula é dado por :

$$\frac{F}{A} = \eta \frac{dv}{dx} \qquad (6)$$

onde η é uma constante para um determinado material, e denominada de viscosidade.

O gradiente de velocidade "$\frac{dv}{dx}$" é a medida de velocidade, na qual uma camada intermediária se move com relação a outra. Isto descreve o cisalhamento que o líquido experimenta e é chamada de "taxa de cisalhamento ", sendo sua medida definida e chamada de segundo inverso (s^{-1}). Neste modelo, a taxa de cisalhamento é assumida como uniforme, do topo ao fundo, entre as placas paralelas, e assim **dv/dx** é igual a **v/x.**

A força por unidade de área é denominada de "força de cisalhamento" , e representa a força necessária para produzir a ação de cisalhamento, tendo como unidade de medida **dina/cm²**.

Utilizando-se os termos simplificados, a viscosidade η pode ser definida matematicamente pela fórmula:

$$n = \frac{f}{s} \qquad (7)$$

onde: n = viscosidade

f = força de cisalhamento

s = taxa de cisalhamento

A unidade fundamental de medida de viscosidade é o "**Poise** ". Assim, um material que re quer uma força de cisalhamento de uma dina por centímetro quadrado, para produzir uma taxa de cisalhamento de um segundo inverso (s^{-1}), tem uma viscosidade de **1 Poise** ou cem centiPoise (**1 dina/Seg/cm^2=1P**).

Outra maneira de expressar a medida de viscosidade, é em **"Pascal vezes segundo"** (Pa.s) ou miliPascal vezes segundo (**mPa.s**), e estas são unidades do sistema (**SI**). Assim, um Pascal vezes segundo é igual a 10 Poise (**1 Pa.s = 10 P**); um miliPascal vezes segundo é igual a um centiPoise (**1 mPa.s = 1 cP**)(TANNER, 1988; VINOGRADOV& MALKIN, 1980; WALKERS, 1980).

2.10.2 Reologia versus processo MPI - aspectos básicos

O comportamento reológico de multifases como as empregadas em MPI, via de regra, é pseudoplástico, ou seja, a viscosidade decresce com o aumento da taxa de cisalhamento . Este comportamento reológico ainda é pouco conhecido, e esta área está se firmando com o advento do processo de moldagem de pós por injeção (HSU & IO, 1996, AGARWALA & PATTERSON, 1992, CAO et. al.1991).

OMISSAO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP IPEN

A viscosidade da mistura também é influenciada pela fração volumétrica do pó, pela pressão de injeção, pela temperatura de injeção e do molde, e pelas características físicas do pó (GERMAN, 1990).

A viscosidade cresce com o aumento da fração volumétrica do pó segundo a equação:

$$\eta = \eta_l \left(\frac{1 - X_{vp}}{X_{vpm}}\right)^{-2} \qquad (8)$$

onde: η = viscosidade da mistura

η_l = viscosidade do ligante

X_{vp} = fração volumétrica do pó

X_{vpm} = fração volumétrica máxima do pó (empacotamento).

A viscosidade da mistura é inversamente proporcional à temperatura, da mesma forma que o é, no caso dos termoplásticos. Deve-se chegar a uma solução de compromisso entre a redução da viscosidade com o aumento da temperatura de injeção, e os conseqüentes efeitos deletérios causados por este aumento de temperatura, os quais seriam: retardamento do ciclo de injeção, maior incidência de tensões, tendência à segregação e aumento no consumo de energia (GERMAN, 1990).

Não se descarta a utilização de temperaturas mais elevadas que as usuais, quando se deseja introduzir altas frações volumétricas de pós, o que é possível para o processo MPI em alta pressão, já a baixa pressão torna-se inviável devido a volatilidade das ceras. Além da temperatura de injeção, deve-se considerar a temperatura do molde, tendo em vista a

moldabilidade e controle das tensões de contração, o que para baixa pressão, deve ficar em torno de 60 °C (ZAMPIERON et al., 1999).

As características físicas do pó, que mais influenciam a viscosidade são: tamanho médio de partícula, distribuição granulométrica e morfologia das partículas. A viscosidade é inversamente proporcional ao tamanho de partícula, onde partículas

esféricas proporcionam uma menor viscosidade, já que possuem menor área por unidade de volume, reduzindo, portanto, o atrito (GERMAN, 1990).

2.10.3 Tipos de comportamento de fluidos.

A. Newtoniano: o fluido Newtoniano, ou um material classificado como Newtoniano, é aquele cuja viscosidade é independente da taxa de cisalhamento, na qual é medida. Ex. água, óleos minerais, lecitina líquida, etc.

B. Não – Newtoniano: o material não-Newtoniano pode ser classificado em dois grupos:

Não -Newtoniano independente de tempo
Não -Newtoniano dependente de tempo

B.1. *Não - Newtoniano independente do tempo*

- **Pseudo-plástico**

O material pseudo-plástico, é classificado como aquele em que a viscosidade decresce com o aumento da taxa de cisalhamento. Isto é

chamado de "cisalhamento fino". Efetuando-se a leitura em um viscosímetro de baixa para alta velocidade, se as leituras se repetirem ao se retornar para baixa , o material é considerado independente do tempo e de cisalhamento fino.

- **Plástico de Bingham**

Se o material pseudo-plástico apresenta forças internas, que o impeçam de fluir, até certo ponto de tensão de cisalhamento, e em seguida começa a fluir, ele é classificado como plástico de Binghan.

- **Dilatante**

Se o material é medido de baixa para alta velocidade, e a viscosidade aumenta com o crescimento desta (taxa de cisalhamento), o material é classificado como dilatante. Ex. amido de milho com água, misturas de areia /água. A dilatância também é denominada de "cisalhamento espesso".

B. 2 ***Não -Newtoniano dependente de tempo***

- **Tixotrópico**:

Alguns fluidos vão mostrar uma mudança de viscosidade, em função do tempo, quando submetido a uma taxa de cisalhamento constante. Se a viscosidade estiver decrescendo nesta relação de tempo, então esse

material será denominado tixotrópico. Ainda, ao se realizar as medidas alterando a velocidade de alta para baixa e vice-versa, obtiver-se nas leituras ascendentes, valores diferentes dos obtidos nas leituras descendentes, então o material é classificado como sendo tixotrópico, e dependente de tempo. Alguns exemplos são graxas e tintas em geral. Estes materiais também podem ser classificados como plásticos de Bingham.

➢ **Reopéxicos**:

Se o material for submetido à ação de uma força cisalhante constante, e a viscosidade for aumentando com o passar do tempo, esse material é considerado como reopéxico ou reopéctico. É essencialmente o oposto da característica tixotrópica. Um exemplo: suspensão de pentóxido de vanádio ($V_2 O_5$).

Considerações -: propriedades

Alguns fatores que afetam as propriedades reológicas são: temperatura, taxa de cisalhamento, condição de medida, tempo, técnicas de preparação de amostra, composição do material e aditivos, bem como características de dispersões.

Assim, as propriedades reológicas são altamente influenciadas pelas características físicas das partículas, oferecendo importantes parâmetros de controle de processabilidade de materiais, e possibilitando o estudo de tratamentos químicos, mecânicos ou térmicos, durante um processo (BIRD et al., 1987; MANRICH & PESSAN, 1987; WALTERS,

1980; FREDRICKSON, 1964; EIRICH, 1956; TANNER, 1988; VINOGRADOV & MALKIN, 1980; BRETAS & D'AVILA, 2000).

2.11 Injeção

Quando o processo de injeção de pós metálicos foi introduzido, a maioria das máquinas utilizadas era improvisada. Hoje, existe uma variedade considerável de máquinas para a MPI.

Existem literaturas (MANGELS, 1994; MARTYN, 1999) que afirmam ser possível obter peças metálicas, moldadas por injeção com

pressões abaixo de 100 psi (0,7 MPa), mantendo-se a mesma qualidade que as moldadas sob pressões de várias dezenas ou centenas de vezes maiores.

A injeção de pós metálicos pode ser efetuada utilizando o mesmo tipo de equipamento (injetora e moldes), usado na injeção de cerâmicas avançadas e polímeros. Os moldes de injeção são projetados em função do tipo de produto, e da produção requerida.

Os principais parâmetros envolvidos são a dinâmica do escoamento da massa injetável, a pressão da massa, a saída de gases, o desgaste das partes críticas, a geometria, a economia e o grau de automação desejado. Na injeção de metais, grande atenção deve ser dispensada ao desgaste, o qual é extremamente abrasivo. Para compensar a retração, a cavidade deve ter dimensões superiores à da peça desejada, em função do tipo de mistura a ser injetada (WREGE et al., 1994; FORTULAN, 1997; ROMAN et al., 1996; MANGELS, 1994).

A injeção tem por objetivo, conformar a mistura composta na etapa anterior. É realizada na MPI da mesma forma como é na indústria de transformação de plásticos. As principais variáveis envolvidas na injeção são:

- perfil de temperatura no cilindro de injeção;
- temperatura de injeção;
- velocidade de injeção ;
- temperatura do molde;
- pressão de moldagem;
- tempo de moldagem;
- tempo de resfriamento no molde.

O controle destas variáveis tem por objetivo, não só produzir peças injetadas livres de defeitos, mas também livres de tensões, que possam introduzir distorções nas etapas posteriores, como na retirada do ligante e na sinterização (ERICKSON & AMAYA, 1993).

Como o número de variáveis é bastante grande, e como todas elas tem um impacto razoável na qualidade do injetado, o estudo de cada uma isoladamente torna-se extremamente trabalhoso. Modelos analíticos que descrevem a etapa da injeção na MPI, também podem ser ferramentas poderosas, na previsão das condições ideais de injeção.

A moldabilidade da mistura, é a característica que controla a etapa de injeção. Uma boa moldabilidade permite a obtenção de peças com formatos complexos, e com índices de defeitos aceitáveis. As propriedades reológicas da mistura, ou seja, a variação da viscosidade com a taxa de cisalhamento, são o que definem sua moldabilidade (GERMAN & BOSE, 1997).

O processo de moldagem de pós por injeção, oferece oportunidades para novas composições. Ao lado dos materiais tradicionais, baseados nos processos de conformação do pó (metalurgia do pó), este processo pode ser utilizado para conformação de aço inoxidável, aço carbono, aço liga, ligas de tungstênio, ligas de cobalto, fibras cerâmicas reforçando matrizes cerâmicas ou matrizes de compósitos metálicos, bem como para uma variedade de compósitos (GERMAN, 1990; KARANDIKAR & RAMAKRISHNAN, 1987).

Outra possibilidade do processo de injeção de pós é a da co-moldagem de diferentes materiais, isto é, um produto formado pela combinação de diferentes materiais. Esta opção, tem recebido atenção, em produtos que visem a formação de barreiras de condução, superfícies de desgaste e interconecções elétricas (GERMAN, 1990), tendo como

objetivo, a obtenção de um corpo livre de defeitos, estruturalmente estável e que reproduza o formato desejado.

2.12 Retirada do ligante

Após a moldagem, segue-se a retirada do ligante, que é exclusiva da MPI, diferentemente do que se observa na injeção e na sinterização, onde é possível utilizar-se o ferramental teórico e prático já existente. É, sem dúvida, a etapa que possui maior número de variáveis. Duas rotas até o momento são as mais utilizadas: retirada térmica do ligante, e retirada química do ligante (GERMAN, 1990; ANGERMANN et al., 1992).

- **via térmica** - assistida por capilaridade, onde as peças são colocadas sob um manto de alumina, sílica etc.; ou simplesmente, levando em conta, as temperaturas de vaporização ou decomposição dos ligantes.

- **via química** - onde a peça entra em contato com um solvente, quer seja de forma imersa, ou simplesmente, em contato com os vapores destes.

Esta etapa, quando mal feita, resulta em trincas no compactado após a sinterização. A remoção do aglutinante, sem a ruptura da ligação das partículas, é um processo delicado que deve ser alcançado através de uma série de passos.

Inicialmente, o ligante mantém as partículas juntas e deve ser extraído dos poros, sem distorcer ou contaminar o compacto. Esta é a etapa mais demorada e menos desenvolvida da MPI (GERMAN,1990).

O termo "**retirada térmica**" será utilizada para os casos onde há exclusivamente o uso da temperatura. Neste caso é comum sustentar as peças em um leito de alumina, para que parte do ligante líquido, à uma dada tempertura, possa ser removido por capilaridade - "wicking debinding"- (GERMAN, 1987; VETTER et al., 1994; ZHANG, 1990).

A retirada térmica do ligante, pode ser realizada em diferentes atmosferas objetivando não só uma maior eficiência, mas também proporcionar uma proteção quanto à oxidação. Evidentemente objetiva-se até a redução de óxidos, já existentes nas superfícies dos pós. Neste caso a utilização de misturas contendo hidrogênio tem sido investigadas

(SHUKLA & HILL, 1989; BANKOVIC, 1990; ERICKSON & WIECH, 1987).

A utilização de sistemas de vácuo para retirada térmica do ligante, e posterior sinterização, em uma só etapa, também pode ser uma alternativa técnica e econômicamente viável, embora haja dificuldades relacionadas com o controle da composição química, principalmente quanto ao teor de carbono, o que se apresenta como desvantagem (STREICHER et al., 1991; BANKOVIC & GERMAN, 1991).

A alternativa que tem se mostrado mais eficiente, ou seja, etapas de retirada do aglomerante mais rápidas, é a dissolução quimica a quente, segundo alguns autores (GERMAN,1990; ANGERMANN et al. 1992).

A redução do tempo de remoção ainda é alvo de muita pesquisa e, portanto, a combinação de técnicas de extração, tem sido estudada por muitos pesquisadores até o momento (BANKOVIC & GERMAN, 1990; HWANG & HSIEH, 1996). O objetivo é a obtenção de um "esqueleto" metálico poroso, mas livre de defeitos.

2.13 Sinterização

A etapa posterior à remoção dos ligantes é a sinterização, que é efetuada tal qual na metalurgia do pó convencional. A peça resultante da extração, denominada peça marrom, é aquecida até uma temperatura abaixo do ponto de fusão do material, de forma que seja promovida a união entre as partículas, a fim de propiciar à peça, a resistência esperada.

Sinterização é o processo de união das partículas, quando aquecidas a temperaturas elevadas, abaixo da temperatura de fusão. Em uma escala microestrutural, esta união das partículas ocorre à medida que as ligações de soldas (pescoço) crescem, nos pontos de contato entre as partículas.

Partículas menores sinterizam mais rapidamente, porque a energia superficial por unidade de volume, é inversamente proporcional ao diâmetro da partícula. Porém, nem toda a energia superficial está disponível como uma força direcionada para a sinterização. O processo difusivo é geralmente dominante, porém vários fatores influenciam a taxa de sinterização, tais como a densidade inicial, material, tamanho de

partícula, atmosfera de sinterização, temperatura e taxa de aquecimento (GERMAN & BULGER, 1992; GERMAN, 1994).

Sinterização com fase líquida é uma opção atrativa para muitos materiais de alto desempenho que são conformados através MPI, por causa do ciclo de processamento rápido, densidade final alta e excelentes propriedades finais (GERMAN & BULGER, 1992;).

A capacidade de densificação na sinterização, está intimamente ligada ao tamanho de partícula do pó utilizada, temperatura, tempo e atmosfera de sinterização, e à uniformidade do empacotamento das partículas, após a etapa de retirada do ligante. A contração observada na sinterização é considerável, já que a densidade após a retirada do ligante, é da ordem de 60% da densidade teórica.

O sucesso da MPI está ligado à possibilidade de se produzir, em larga escala, peças sinterizadas, possuindo densidades ainda maiores do que as verificadas nos sinterizados convencionais. É comum se obter

OMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP IPEN

peças com densidades da ordem de 96% a 99% da densidade teórica, com dimensões e propriedades controladas (GERMAN & BOSE, 1997).

A sinterização de aços inoxidáveis moldados por injeção, e os efeitos de sistemas de ligantes neste processo, é um tema muito estudado devido a sua grande aplicação, principalmente em ambientes agressivos (HSU & IO, 1996; ANWAR et al., 1995). Após a etapa de sinterização, o produto final está pronto para o uso, ou para operações secundárias, como calibração, tratamento de superfície, etc. Esta etapa, tem por objetivo, a obtenção de um produto livre de defeitos, e com a mais alta densidade possível. A figura 4, mostra os passos do processo MPI (REI, 1999).

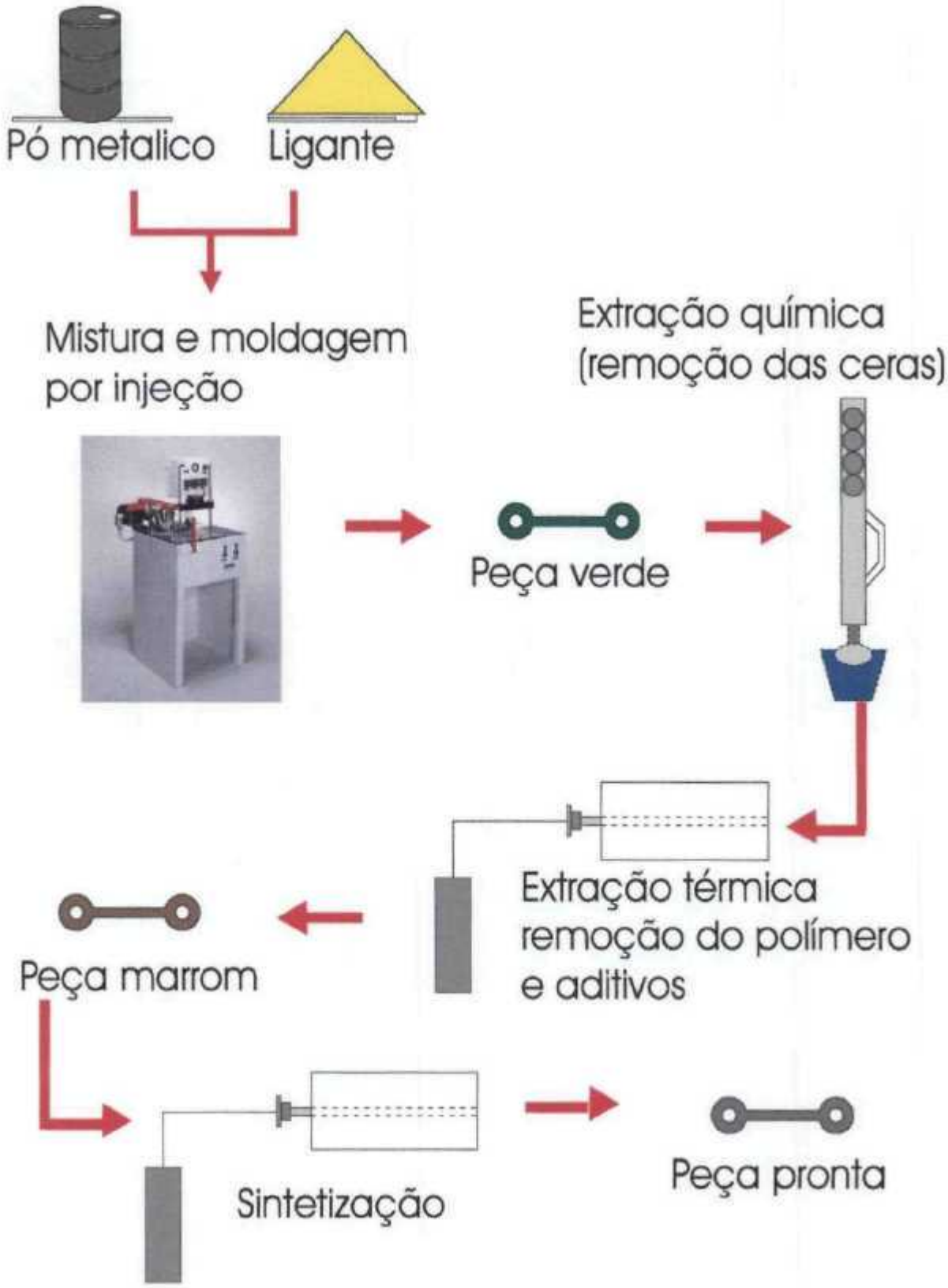

Figura 4: Etapas do processo de moldagem de pós por injeção-MPI (REI.M, 1999).

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Metodologia aplicada

O trabalho foi desenvolvido, tomando como base, pós de aço inoxidável AISI 316L de duas granulometrias: uma inferior a 20 μm, atomizados a gás, e outra inferior a 45 μm, atomizados a gás e a água. Tais pós, foram caracterizados quanto ao tamanho médio de partículas, distribuição do tamanho de partícula, área de superfície específica, morfologia e teor de umidade. Os resultados foram correlacionados, a fim de encontrar vínculos entre as análises.

A distribuição do tamanho de partícula, foi realizada via difração de luz LASER e via absorção de raio X. O tamanho médio de partícula foi medido pelo método FISHER. O agente dispersante, foi encontrado através de um phmetro e de um zetâmetro. Quanto à forma das partículas, foi feito uma dispersão de pós, sobre um suporte metálico, e estes foram analisados por microscopia eletrônica de varredura.

Os ligantes utilizados foram: polietileno de baixa densidade, cuja função é dar resistência mecânica ao corpo a verde; cera de carnaúba que age como desmoldante e lubrificante da matriz; parafina, que é utilizada para baixar a viscosidade da mistura; e cera microcristalina, que auxilia a carnaúba, como agente desmoldante.

A caracterização dos ligantes, foi realizada através de calorimetria diferencial de varredura (DSC), para conhecer os respectivos pontos de

fusão, necessário para a composição das massas; e através de termogavimetria (TGA), para se conhecer o intervalo de temperatura de evaporação, o que é necessário para os ajustes dos fornos, na etapa de retirada dos ligantes.

Seguindo-se o critério de carga crítica, massas de várias composições foram preparadas dentro da injetora de baixa pressão modelo **MIGL 28 – Peltsman**, utilizando-se o misturador tipo planetário. Tais massas, foram ensaiadas através de reômetros, o que permitiu verificar a atuação das ceras, e polímeros a fim de otimizar sua formulação, visto que a literatura pouco menciona para os casos de baixa pressão.

A composição das massas foi obtida através do método proposto por German (1990), conhecido por método de carga crítica, conforme mostrado na figura 2.

As massas foram submetidas à análises reológicas, em tres tipos reômetros, e as suas densidades medidas por picnometria gasosa, à fim de verificar a sua homogeneidade.

Posteriormente, foram submetidas a uma análise por microscopia eletrônica, a fim de verificar a molhabilidade das partículas, distribuição dos ligantes, e a formação de bolhas, devido à evaporação das ceras.

As massas foram injetadas em forma de barras paralelepipédicas. O processo de injeção foi acompanhado por medida de densidade, realizada em corpos a verde, pelo método hidrostático. As peças injetadas, foram levadas a fornos tubulares, nos quais procurou-se realizar a retirada de ligante e sinterização, via térmica e via química, sendo que a primeira, foi realizada em um único passo.

Fez-se medidas de dureza das peças, a fim de conhecer as propriedades mecânicas, e avaliar a otimização do processo. As análises de densidades hidrostáticas e geométricas, foram empregadas nas amostras sinterizadas, a fim de se determinar as porosidades fechadas e abertas.

3.2 Materiais utilizados

Foram utilizados pós finos de aço inoxidável AISI 316L, os quais foram uma resultante de duas granulometrias: uma 80 % abaixo de 22μm, e outra, 90 % inferior a 16 μm e pós grosseiros inferior a 45 μm. Os pós grosseiros foram atomizados a água e a gás, enquanto os finos foram atomizados somente a gás.

Para determinar a distribuição granulométrica dos pós metálicos, foi necessário encontrar um agente dispersante adequado, e para tal, foram utilizados: poliacrilato de sódio, hexafosfato de sódio, álcool, Darvan n°6, Dispersal L e pirofosfato de sódio.

Vale lembrar que a escolha do aço inoxidável, deveu-se à sua ampla utilidade mesmo em ambientes agressivos; e quanto à escolha do sistema de ligantes, já citados, foi devido à reunião de fatores como permissão de trabalho em baixa viscosidade, e baixa temperatura. Além disso, trata-se de materiais de ampla disponibilidade comercial, e de baixo custo.

Na etapa de retirada dos ligantes, foram utilizados heptano e ciclohexano, como uma primeira tentativa, e descartados logo em seguida devido a problemas ambientais. A opção mais interessante foi via térmica assistida por alumina.

3. 3 Equipamentos

Para as análises dos pós, quanto ao tamanho médio de partícula, foi utilizado um **analisador de partículas Fisher** (subsieve sizer). Para a análise de distribuição do tamanho de partícula, foi utilizado um **granulómetro modelo Cilas** 1064, e um **Sedígrafo,** que realiza a análise granulométrica via raio X.

Quanto às análises de área de superfície específica, foram realizadas através de um **BET - ASAP 2000**, enquanto que a forma geométrica das partículas, foi determinada por um **microscópio de varredura marca Philips.**

Para a preparação de massas, e injeção de peças, foi utilizada uma **injetora Peltsman modelo MIGL-28**, manual e desprovida de vácuo, conforme figura 5.

Figura 5. Injetora Peltsman, modelo MIGL-28 destinada ao processo de baixa pressão.

Os ligantes foram caracterizados por calorimetria diferencial de varredura (DSC) na Rhodia, e por análise térmica diferencial (DTA) e análise termo-gravimétrica (TGA) no Laboratório de Cerâmica do IPEN.

As massas foram caracterizadas por reômetros de **torque Brookfield, modelo DV II,** aquecido por uma resistência elétrica conhecida como termocel, localizado na Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS; e um reômetro de torque **Brookfield modelo DVIII** aquecido por água, localizado no IPEN.

Foi ainda, utilizado um **reômetro capilar Galaxy III modelo 9052,** localizado no laboratório de polímeros - UFRGS, e um **capilar do tipo HAAKE Polylab Sistem**, localizado na Universidade Federal de Santa Catarina- UFSC, com a pretensão de verificar o equipamento mais adequado, para massas aqui utilizadas.

Um picnômetro a gás Hélio, foi utilizado para encontrar densidade das massas; e uma balança analítica, utilizada para encontrar densidade hidrostática, de corpos a verde e sinterizados.

Na retirada de ligantes e sinterização, foram utilizados um forno tubular, no qual estava acoplada uma bomba mecânica, com medidor de vácuo, e um controlador manual de aquecimento.

3.4 Métodos de análise

3.4.1 Caracterização física dos pós metálicos

3.4.1.1 Retirada da amostra

O procedimento para a retirada de amostras representativas de lotes de pós, seguiu a norma **ASTM – B215**, tanto para o processamento, quanto para os ensaios de laboratório.

3.4.1.2 Determinação das densidades aparente solta e aparente batida dos pós metálicos.

Partindo-se de pós de aço inoxidável AISI 316 L de duas granulometrias - uma contendo 80 % de partículas abaixo de 22 µm, e outra contendo 90 % de partículas abaixo de 16 µm, montou-se 11 lotes, variando-se as porcentagens de 0 a 100 % de cada amostra, ou seja, 0-100; 10-90; 20-80 e assim por diante, e realizou-se ensaios de densidade aparente e densidade batida, segundo as normas **ASTM-B 417** e **ASTM-B 527**, respectivamente.

3.4.1.3 Agentes dispersantes -distribuição do tamanho de partículas

Para realizar a distribuição das partículas (já que possuem densidades 7,9 g/cm^3, elevadas em relação aos pós cerâmicos), foi necessário, antes de tudo, dispersá-las. Foi utilizado para tal, um

zetâmetro, e posteriormente um phmetro, e seus resultados foram comparados.

As medidas foram feitas em pós em suspensão constituída de um agente dispersante, água e o pó de aço inoxidável AISI 316 L . Para a determinação do melhor agente dispersante, foram realizados ensaios com os conhecidos comercialmente, e utilizados por ceramistas, e indústrias de pigmentos (tintas).

As análises de distribuição de partículas, foram realizadas em um granulômetro modelo **CILAS 1064**, que funciona por difração de luz LASER, que através de bloqueio de luz permite medidas de materiais particulados, numa faixa de 0,1 a 500 μm. Foi utilizado ainda, um Sedigrafo que, através de raio-X, detecta o tamanho de partículas, por meio de uma varreção, durante a sedimentação destas, e comparado seus resultados com o método de luz LASER.

3.4.1.4 Tamanho médio das partículas – método FISHER

Para a determinação do tamanho médio das partículas, utilizou-se o aparelho "Fisher Sub-Sieve Sizer" (FSSS), o qual utiliza o princípio de permeabilidade do ar, ou seja, é baseada na taxa de escoamento de um gás, passando entre as partículas . Tal método, permite medir partículas no intervalo de 0,2 a 50 μm, o que é de grande utilidade no controle dos processos.

A análise via FISHER, é uma técnica que pode ser correlacionada com a área de superfície específica, através da equação 1. A norma utilizada, neste caso, foi a **ASTM-B330.**

3.4.1. 5 Determinação da área de superfície específica de pós – método BET.

Este método descreve o procedimento para a determinação da área de superfície específica, pelo processo de adsorção de nitrogênio.

3.4.1.6 Determinação da umidade dos pós.

A determinação da umidade foi obtida, através da utilização de um forno tipo mufla, com aquecimento até 200 °C. Para tanto, colocou-se cerca de 20 g de uma amostra no interior de um cadinho, aquecendo-se até 120 °C, e mantendo-o por 4 horas, nesta temperatura.

Obteve-se assim, o teor de umidade, através da diferença das massas finais (mf) e iniciais (mi), das amostras estudadas, segundo a equação 9:

$$umidade = \frac{mi - mf}{mi} . 100 \quad [\%] \qquad (9)$$

Tal item interfere diretamente na retirada de ligantes, o que pode ser observado pela diminuição de empenamentos, quando utilizado o procedimento acima.

OMISSAO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP IPEN

3.4.1.7 Determinação da densidade picnométrica dos pós.

O método de determinação da densidade picnométrica utiliza o princípio de que a mudança de pressão de um gás (hélio) contido num recipiente, com uma variação discreta de volume, é função do volume de qualquer objeto sólido, contido no recipiente.

O picnômetro apresenta duas câmaras calibradas, e através da lei dos gases

$$PV = nRT \qquad (10)$$

é possível determinar as pressões (P) das câmaras, e consequentemente, calcular o volume (V) não preenchido pelo gases, que é o volume da amostra, segundo a equação:

$$Vamostra = Vcel - \frac{V\exp}{\frac{P_1}{P_2} - 1} \qquad (11)$$

Fazendo -se uso da fórmula de densidade, ou seja,

$$\rho = \frac{m}{v} \qquad (12)$$

pode-se determinar a densidade da amostra.

Sendo **Vs**, o volume do sólido; **Pi** e **Vi**, a pressão e volume iniciais ocupados pelo gás; **Pf** e **Vf**, a pressão e volume finais, ocupados pelo gás, à temperatura constante, pode-se aplicar a lei dos gases perfeitos, e obter-se a variação, em volume, dada por:

$$\Delta Vs = \frac{Pi - Pf}{Pf\,Vs} \qquad (13)$$

A partir deste princípio, uma amostra de pós metálicos foi submetida a uma análise picnométrica, a fim de determinar a densidade destes. Através da diferença entre esta medida, e da densidade teórica do material, pode-se obter a porosidade fechada, cuja influência está na obtenção de peças pós-sinterizadas, com um certo nível de retração, capaz de refletir em trincas e empenamento das peças.

3.4.1.8 Morfologia das partículas

A morfologia das partículas foi observada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Esta técnica mostra, de forma qualitativa, a forma, e as condições topográficas de superfície das partículas.

Os pós de aço inoxidável AISI 316L, foram dispersos em lamínulas, levados a uma câmara, onde foi vaporizado ouro, com o objetivo de recobrir a amostra. Tal procedimento proporciona melhores condições, no tocante à nitidez, para a obtenção das respectivas micrografias.

3.4.1.9 Composição química dos pós metálicos

A composição química foi determinada e comparada com a do fabricante e, posteriormente, todos os resultados foram correlacionados. Para a detecção de óxidos ou outros contaminantes, foi utilizada a

técnica de Mossbauer. Esta análise foi feita pelo laboratório de física da Universidade Federal de São Carlos –UFSCar.

3.4.2- Caracterização dos ligantes

Foram determinados as principais características físicas dos ligantes utilizados conforme, mostra a tabela 5.

Tabela 5 - Características física dos ligantes (MAJEWSKA-GLABUS et al.,1995).

	Densidade (g/cm^3)	Temp. Fusão (°C)	Viscosidade (Pa.s) na temperatura De referência	Temperatura de Referência (°C)
Polietileno	0,92	113	0,79	130
Parafina	0,90	62	0,009	101
Carnaúba	0,99	86	0,0209	110
Cera Microcristalina	0,97	125	0,018	120

Os ligantes foram caracterizados através de análise termo-diferencial (DTA) e do método de calorimetria diferencial de varredura (DSC) e posteriormente por análise termo-gravimétrica (TGA).

3.4.2.1 DTA e DSC

As análises via DTA e DSC, foram realizadas a fim de obter os pontos de fusãode cada ligante constituintes da mistura. Isto permitiu o determinar a temperatura no interior da injetora, durante a mistura dos componentes para a composição das cargas.

Estas técnicas são similares e procedem por meio de registro de temperaturas de transição através da comparação de temperaturas da amostra e de uma referência. Tal amostra, é totalmente inerte dentro da faixa de temperatura ensaiada.

3.4.2.2 Análise termo-gravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica se baseia em perda de massa, com aumento de temperatura, através da evaporação, o que permitiu a obtenção do perfil térmico do forno para a extração de ligantes e sinterização.

3.4.2.3 Reometria

Os reômetros utilizados foram do tipo Brookfield (torque), capilar e Haake. Os reômetros do tipo Brookfield (Figura 6) são utilizados para controle de qualidade em processos gerais, sendo muito empregados para sistemas dispersos como: tintas, barbotinas etc.

Este aparelho mede o torque requerido, para girar uma haste, que está imersa no líquido em teste. Tal haste é movimentada por um motor sincrônico, através de uma mola calibrada. A folga angular da haste atrás do motor, é proporcional à viscosidade .

Várias velocidades padrões são possíveis, e pode-se colocar vários tipos de haste imersas em líquidos (discos, cilindros, etc.). Viscosidades

desde 100 cP (centiPoise), até viscosidades consideradas altas, podem ser medidos por este equipamento.

Assim, as massas são analisadas em recipientes de volume de aproximadamente 40 mL e, através do movimento rotacional são retiradas as taxas de cisalhamento e viscosidade. Tais recipientes, podem ser aquecidos através de água, ou através de resistência elétrica, sistema este, conhecido como termocel.

Figura 6 – Reômetro de Torque – Brookfield Modelo DVII

O reômetro capilar (Figura 7) apresenta uma situação, onde o fluido é constantemente extrudado, com velocidade constante, através de um orifício capilar de área transversal circular. Mede-se a força exercida pelo pistão sobre o fluido, para que este escoe, e mede-se também a vazão do mesmo. A massa a ser analisada é impulsionada por um pistão, verticalmente para dentro de um barril, que possui diâmetro e altura determinados, enquanto sensores registram as medidas reológicas, como viscosidade e taxa de cisalhamento, para equipamentos gráficos acoplados ao mesmo.

Figura 7 – Reômetro Capilar modelo Galaxy.

O reômetro do tipo Haake (figura 8) tem, basicamente, o mesmo princípio de funcionamento que o reômetro capilar modelo Galaxy, sendo que a diferença reside na forma como o fluido é levado até o capilar, através de uma rosca sem fim. É um equipamento que permite as medidas para massas, contendo uma alta porcentagem de polímeros. Uma rosca sem fim impulsiona a massa, onde controladores térmicos mantém sua temperatura em nível desejado, e sensores medem a viscosidade, taxas de cisalhamento, e outros parâmetros reológicos.

Figura 8 – Reômetro capilar do tipo HAAKE.

3.4.3 Caracterização reológica em diferentes equipamentos

Foi caracterizado o comportamento reológico de cinco lotes apresentados na tabela 8, em 3 tipos de reômetros, localizados em Santa Catarina e Rio Grande do Sul, com o objetivo de avaliar a composição de ligantes, e o equipamento mais adequado para cargas de injeção, em baixa pressão .

Antes de iniciar as medidas reológicas, os lotes foram homogeneizados num misturador Polilab Sistem HAAKE, localizado em Santa Catarina, a fim de garantir a melhor molhabilidade das partículas pelos ligantes, e obtidas as densidades picnométricas de cada massa.

Em seguida, as mesmas cargas foram levadas para o Rio Grande do Sul, tendo sido realizado o mesmo procedimento para os reômetros, um do tipo rotacional ou de torque , e outro do tipo capilar.

Foram realizadas 4 ensaios para obtenção das medidas reológicas para cada lote, a fim de garantir a reprodutibilidade dos resultados.

3.5 Injeção de Peças

A temperatura de injeção foi de 145 °C, a uma pressão de 0,6 MPa, e a matriz foi previamente aquecida a uma temperatura de 50 °C. O sistema de ligantes usado neste estudo foi composto de 40 % em volume de ligantes, e 60 % de pós metálicos.

Para delinear a melhor condição de injeção, os corpos a verde foram injetados, em pressões de 0,4; 0,5; 0,6 e 0,7 MPa, em

temperaturas que variaram entre 135 a 155 °C, o que foi acompanhado através de medidas de densidades.

A mistura metal-polímero, pode ser considerada como um sistema polimérico modificado, e foi realizada numa câmara sob agitação constante. A homogeneidade da mistura, foi acompanhada através de fratura de amostras e também através de medidas reológicas num reômetro, modelo Brookifield DVIII.

3.5.1 - Injeção de massas constituídas de pós finos

Pós atomizados a gás, muito finos (inferior a 20 μm) de aço inoxidável AISI 316L foram utilizados nesta estapa, e misturados com ligantes. A massa resultante da mistura; pó metálico mais ligante, foi obtida sob agitação constante (60 rpm), dentro da própria injetora, a temperatura de 150 °C.

As amostras foram injetadas à pressão de 0,4; 0,5; 0,6 e 0,7 MPa em temperaturas no intervalo de 135 a 155 °C. Os resultados da variação de pressão e temperatura, foram avaliados por densidade a verde e a homogeneidade, através da fratografia dos corpos a verde, e por medidas reológicas.

3.5.2 - Injeção de massas constituídas de pós grosseiros

Pós de aço inoxidável AISI 316L usados, foram produzidos através de atomização a gás e a água. Foram classificados abaixo de 45 μm, através de peneiras 325 #, 400 # and 500 # (mesh), obedecendo a norma **ASTM B-214**.

Tal procedimento foi repetidos várias vezes, sendo acompanhadas por análises de distribuição de tamanho de partícula, até se obter o mesmo comportamento para ambas as amostras.

Para garantir a homogeneidade entre as características físicas das amostras, foram utilizados análises de distribuição e tamanho médio de partículas via difração de luz LASER e via raio-X . O propósito foi obter uma distribuição de tamanho de partícula, similar para ambos os pós atomizados, a gás e a água, e compará-los.

Duas misturas com a mesma formulação foram produzidas, uma com pós atomizados à água, e outra com pós atomizados à gás, assim constituídas: 60 % em volume de pós metálicos, 5 % em volume de polietileno de baixa densidade, 7 % em volume de cera de carnaúba, 25 v/o de cera de parafina, e 3 % de cera microcristalina.

3.6 – Retirada de ligantes

Esta etapa consistiu de extrações via química e via térmica, e a eficiência de cada uma foi avaliada. A questão ambiental também foi uma preocupação constante. Foi adotada a extração de ligantes, via térmica assistida por alumina, onde a sinterização pode ser realizada na peça marrom, de forma contínua, reduzindo o tempo destas etapas.

3.6.1 – Extração por via térmica, assistida por alumina

As barras paralelepipédicas foram colocadas em cadinhos de alumina, e cobertas por alumina de granulometria 325 mesh, e levadas ao

COMISSAO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP IPEN

forno com taxa de aquecimento de 7 °C por minuto, sob vácuo de 10^{-2} torr.

O controle do aquecimento era feito manualmente, a fim de se evitar a inércia do forno. Sempre que havia alteração do vácuo, o que denotava evaporação de ligantes, era mantida a temperatura constante, até o restabelecimento do vácuo, nas condições iniciais. Isto era mantido até 600 °C, o que garantia a completa eliminação dos ligantes. A temperatura, posteriormente, era elevada até 1.250 °C, num único ciclo.

3.6.2 – Extração por via química

Nesta etapa, o corpo a verde era submetido a solventes como ciclo hexano, benzeno, heptano, entre outros, cuja temperatura girava em torno de 50 °C. Dentre tais solventes, o heptano foi o escolhido, dada a sua eficiência e baixa toxicidade, em relação aos demais.

3.7 – Sinterização

A sinterização foi feita em forno tubular, mergulhando as peças a verde em leito de alumina, a fim de que auxiliasse na conservação da forma, e na extração do ligante. Foram realizados ensaios de densidades e dureza, objetivando a determinação da evolução das propriedades mecânicas em temperaturas próximas a de sinterização.

A temperatura de sinterização foi de 1250 °C por 1 hora, seguida de resfriamento lento, sob baixo vácuo.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados foram divididos em partes A e B. A parte A consiste dos sistemas consituidos de pós finos e a parte B, os constituidos de pós grosseiros cujas técnicas foram detalhadas na parte A. Quanto aos ligantes, com as características térmicas já conhecidas, as únicas mudanças foram em relação a quantidade entre ceras e o polietileno utilizadas entre as partes A e B .

PARTE A - SISTEMAS HETEROGÊNEOS CONSTITUÍDOS DE PÓS FINOS (inferior a 25 μm)

4.1. Caracterização de pós metálicos e correlações.

4.1.1 Composição química

Em pós metálicos, de maneira geral, o nível de impurezas pode afetar sobremaneira outras características do próprio pó, e também a qualidade do produto final. Portanto, uma análise química, conforme ilustrado na Tabela 6, é importante, devendo-se observar com especial atenção, a presença de elementos contaminantes endurecedores do material, que podem alterar as propriedades finais do produto, afetando inclusive a sinterabilidade.

Outra caracteristica de grande relevância, é a presença de óxidos superficiais, que podem ser originários do processo de fabricação do pó, e também de uma estocagem prolongada. Estes óxidos são abrasivos, e

podem comprometer a vida do ferramental de compactação (GRAF et al., 1991).

Tabela 6 - Resultados de análise química dos pós aço inoxidável AISI 316L– Osprey e LCT-USP*

Amostra	80 % -22 µm Osprey	90 % -16 µm Osprey	80 % -22 µm LCT	90 %-16µm LCT
Fe	Bal	Bal	Bal	Bal
Ni	13,19	12,59	13,3	13,3
Cr	16,73	16,64	16,0	15,9
C	0,017	0,019	***	***
Si	0,710	0,520	0,40	0,40
P	<0,04	0,021	0,04	0,04
Mo	2,69	2,89	1,74	1,64
Mn	1,61	1,48	1,65	1,64
S	<0,035	0,004	***	***

*LCT – Laboratório de Caracterização Tecnológica sediada no departamento de Engenharia de Minas – USP

Osprey – Sandvik Group Company

*** análises não realizadas

Pode-se observar que não houve alteração da composição química, o que poderia permitir o surgimento de contaminantes, que pudessem comprometer a vida do ferramental.

4.1.2 Diagnóstico do empacotamento de partículas

Os pós contendo partículas abaixo de 22 μm e 16 μm, foram misturados em um misturador "túrbula" durante 1 hora, a fim de encontrar o melhor empacotamento de partículas, entre as duas granulometrias. Os resultados estão ilustrados na Figura 9

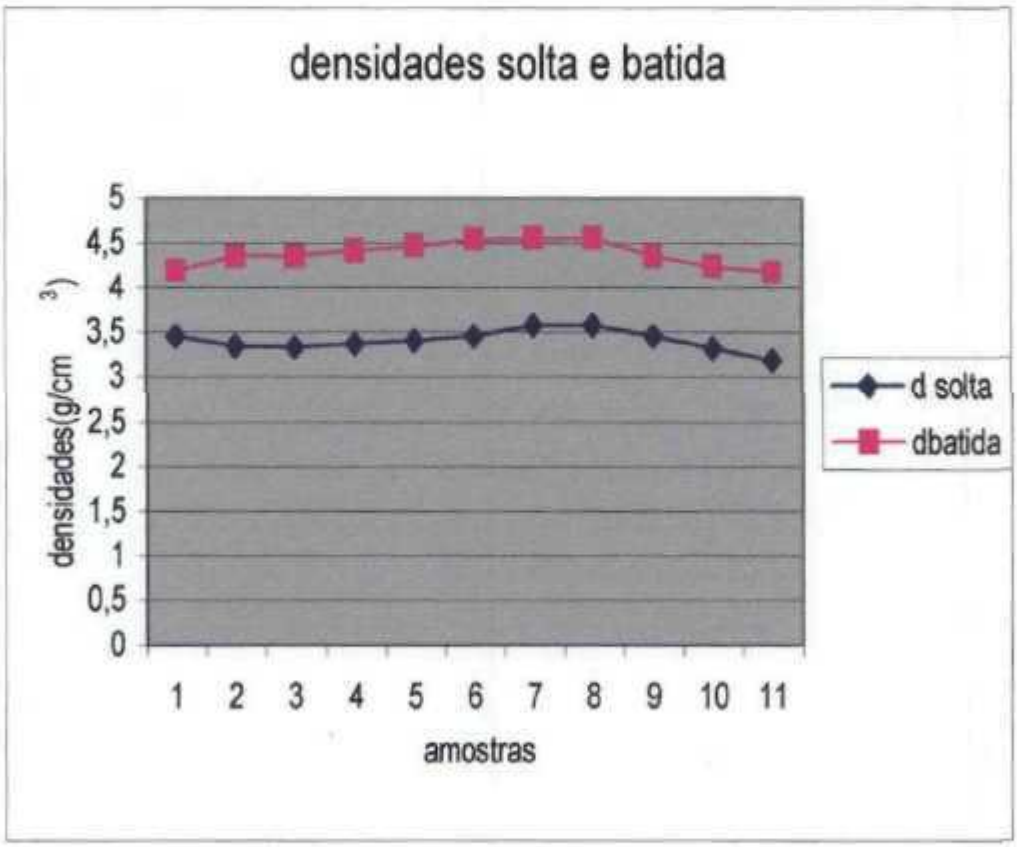

Figura 9 – Determinação das densidades solta e batida.

A partir do resultado obtido, verificou-se que a melhor relação foi a apresentada pelo lote 7, ou seja, 60 % abaixo de 22 micrômetros e 40 % abaixo de 16 micrômetros, o que determinou sua escolha como padrão, embora os demais lotes não tenham mostrado diferenças significativas de empacotamento, em relação ao padrão estabelecido, o que se deve ao caráter fino, de larga faixa de distribuição das partículas.

As amostras variaram em 10 % em massa, uma em relação a outra, e as melhores, foram as amostras 7 e 8, cujo conjunto de densidades coincidiram. A amostra 7 foi a escolhida, por apresentar o melhor conjunto de densidade batida (4,55 g/cm^3) e solta (3,57g/cm^3), o que é um indicio de um melhor empacotamento, segundo a literatura (GERMAN, 1990; THUMMLER & OBERACKER, 1993).

4.1.3 Agentes dispersantes - distribuição do tamanho de partículas.

Na preparação das amostras, foram usados os seguintes agentes dispersantes: hexametafosfato de sódio, poliacrilato de sódio, Dispersal 130 R, Darvan nº 6 e Disperlan L., obedecendo a teoria de potencial zeta (BERGSTRÖM & PUGH, 1994). O zetâmetro foi descartado, pois os pós avaliados tinham densidades altas, e tamanhos que excediam à capacidade de análise do equipamento.

Para encontrar o agente dispersante adequado, fez-se uma mistura de água, agente dispersante e pó metálico, onde procurou-se observar o pH em que a mistura se estabilizava, mantendo as partículas em suspensão por um maior intervalo de tempo. Assim, dentre os agentes, o poliacrilato de sódio, foi o que apresentou a estabilização de pH mais rápida, e manteve por mais tempo o mesmo valor.

É importante salientar que, os agentes dispersantes, apresentam resultados em termos de dispersão. Contudo, somente a comparação entre eles, permite uma avaliação mais consistente, quanto ao maior grau de dispersão. O melhor agente dispersante é aquele que mantem as partículas bem distribuidas em um sistema pelo maior tempo possível.

Na determinação do tamanho de partículas, o Sedígrafo não apresentou reprodutibilidade de resultados, sendo tal técnica descartada, pois é um processo muito demorado. A distribuição do tamanho de partículas foi caracterizada através de difração de luz LASER, cujos resultados apresentaram reprodutibilidade. Os ensaios eram refeitos, a fim de se obter confiabilidade nos resultados.

O perfil da distribuição do tamanho de partículas, se apresentou de forma bimodal (Figura 10), o que segundo alguns autores (GERMAN, 1990; NYLUND et al., 1995; CAI & GERMAN, 1995), leva a uma alta densidade de empacotamento, revelando-se como um caráter positivo, para o processo de moldagem por injeção a baixa pressão.

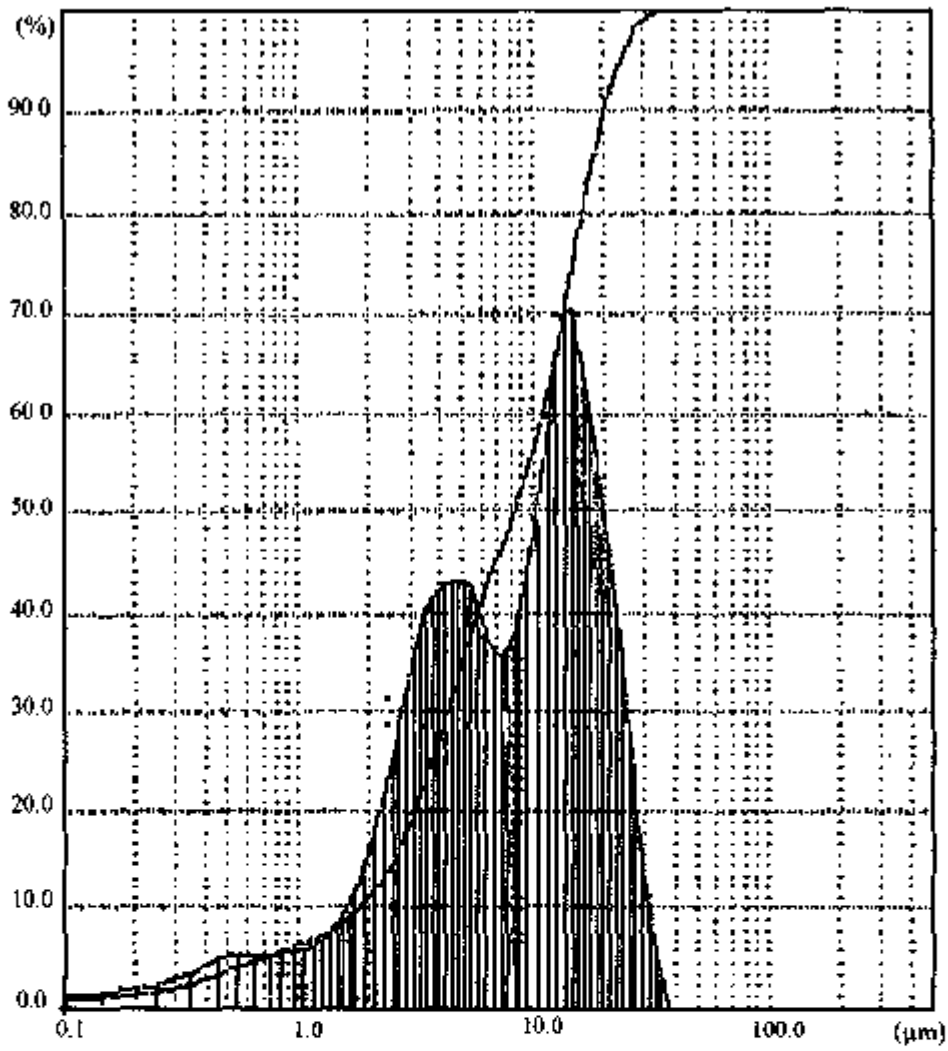

Figura 10 - Distribuição de tamanho de partículas de pó de aço inoxidável AISI 316 L, obtido via difração de luz LASER.

4.1.4 Tamanho médio de partícula e área de superfície específica

Uma vez verificado que a morfologia das partículas era esférica, pode-se analisar o tamanho médio de partícula, e correlacionar com a área de superfície específica, obtida via BET, através da equação 1, o que apresentou resultados similares, mostrando que os métodos Fisher e

BET tem uma boa correlação. Isto se deve à geometria esférica dos pós (veja tabela 7).

O valor da área de superfície específica, pode ser um bom indicador da reatividade dos pós. Pós esféricos, com baixa rugosidade superficial (asperidade), apresentam um baixo teor de umidade, o que é confirmado na tabela 7.

Tabela 7 - Características físicas do pó de aço inoxidável AISI 316 L.

Difração Laser (μm)	Umidade (%)	BET-área de superfície específica (m^2/g)	Fisher – tamanho médio de partícula (μm)	Morfologia das partículas
D_{10} = 1,85 D_{50} = 8,25 D_{90}= 20,24	0,04	0,092	8,24	esférica

4.1.5 Teor de umidade

Os pós foram submetidos durante 4 horas, a uma temperatura de 120 °C, a fim de medir o teor de umidade. Este é um importante parâmetro, para o processo de moldagem por injeção, principalmente na etapa de retirada do ligante, pois a água adsorvida, pode favorecer ligações secundárias, ou seja, pontes de hidrogênio, refletindo-se em trincas, empenamentos, etc. das peças durante a extração dos ligantes . O teor igual a 0,04 %, reflete baixa umidade, o que é altamente favorável para o processo em questão.

4.1.6 Morfologia das partículas

A morfologia foi caracterizada, através de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os pós produzidos por atomização a gás, eram constituídos por partículas esféricas, o que pode ser confirmado através de MEV (figura 14). A principal vantagem de tal morfologia, segundo a literatura (GERMAN, 1990; THÜMMLER & OBERACKER, 1993) é a homogeneidade e boa propriedade de empacotamento, o que é favorável para o processo MPI, por contribuir, para evitar a formação de vazios nas peças injetadas

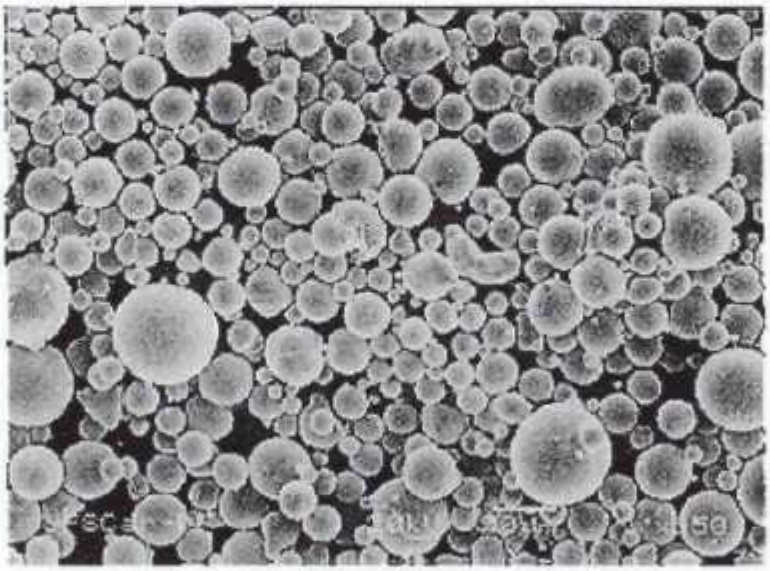

Figura 11 - Microscopia eletrônica de varredura de pós de aço inox AISI 316 L atomizados a gás mostrando morfologia tendendo a forma esférica.

4.1.7 – Densidade picnométrica

A densidade picnométrica, registrada para a mostra resultante da mistura foi:

Massa da amostra (M) = 60,974 g

$\Rightarrow$ Densidade(D) = 7,99 g/cm^3

Volume da amostra (V)= 7,631 cm^3

Considerando que a densidade teórica do aço inoxidável AISI 316 L é de 7,9 g/cm^3 , e tendo observado uma densidade picnométrica de 7,99 g/cm^3, pode-se verificar que os pós atomizados à gás, em questão, apresentaram uma porosidade nula, o que permitiu uma minimização de efeitos de contração, durante a sinterização.

4.2 – Caracterização de ligantes

A caracterização térmica é fundamental para se conhecer a faixa de temperatura de utilização dos ligantes (WEST, 1990). No caso da composição da massa, é importante observar a temperatura de fusão dos ligantes, que é determinado pelo DTA ou DSC. No caso da retirada dos ligantes, a temperatura de evaporação é que vai determinar o perfil de aquecimento do forno e pode ser obtido pelo TGA.

A análise via DTA, conforme mostrada na figura 12, permitiu obter as temperaturas de fusão de cada constituinte orgânico. A importância desta propriedade física determinou a forma de mistura dos ligantes, ou seja, a ordem e quantidade de cada um. A temperatura de

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP - IPEN

homogeneização não pode ser superior á temperatura de fusão, pois a mesma dificulta a interação entre os ligantes, e entre estes e as partículas, levando à segregação do ligante, cujo ponto de fusão seja mais elevado. Estes dados estão disponibilizados na tabela 5.

A molhabilidade do pó pelo ligante depende, portanto, da temperatura necessária, para que ocorra a mistura dos ligantes, e da interação entre estes, e o pó metálico. Isto torna-se necessário, uma vez que a pouca solubilidade entre estes, pode levar a uma segregação quer de ceras, quer do polietileno. Assim, em geral, a mistura dos ligantes com o pó, mostrou-se ser uma etapa demorada, a qual determina o sucesso da injeção.

Os pós metálicos, contribuiram para a melhor distribuição térmica, auxiliando de maneira positiva, durante a fusão dos ligantes. Na figura 12, pode-se observar as temperaturas de fusão dos cada ligante. A cera microcristalina é a mais elevada, apresentando uma temperatura de fusão de 136 °C, e acima desta temperatura, verifica-se a degradação térmica através de picos de transições endotérmicas e exotérmicas.

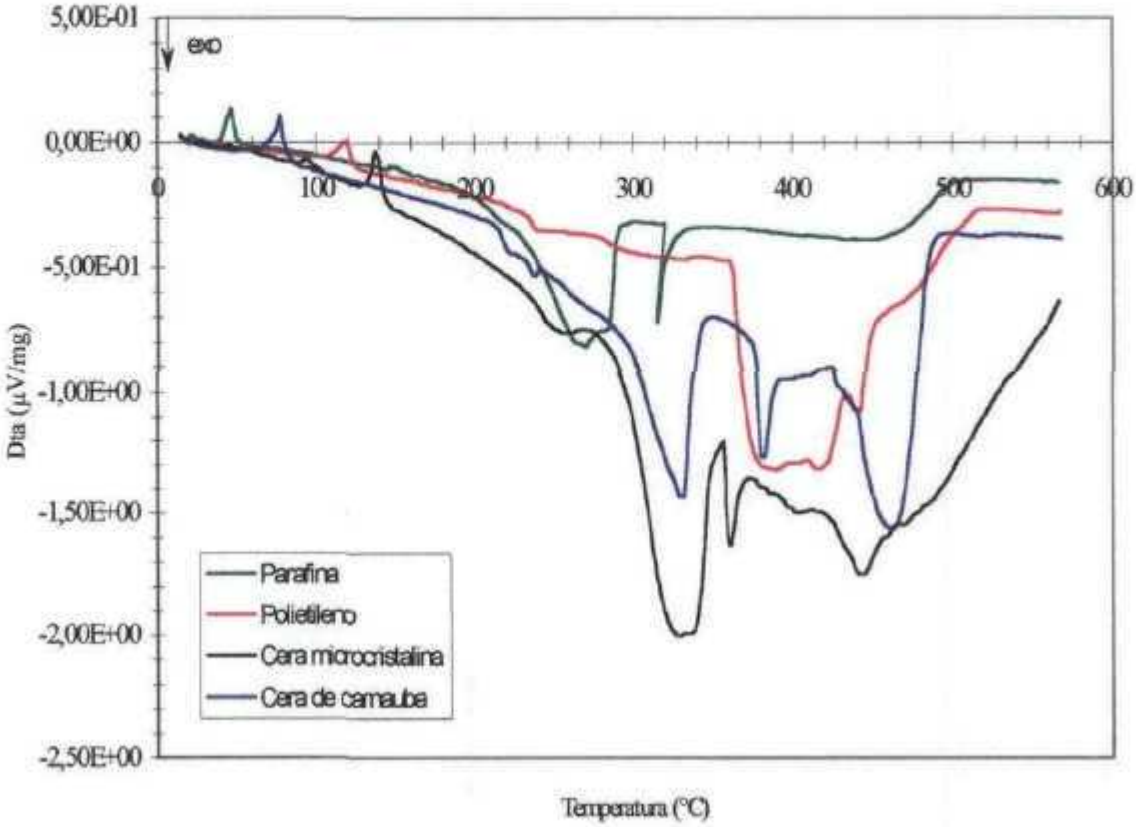

Figura 12. Análise termo-diferencial (DTA) dos ligantes utilizados no processo.

Quanto a análise via termogravimétrica (TGA), mostrou-se um bom indicador de temperatura de evaporação dos constituintes orgânicos (figura 13). Com este ensaio, pode-se verificar o intervalo de temperatura de perda de massa dos ligantes, e o residual de cada um após o ensaio, permitindo assim ajuste de fornos, a fim de se obter um perfil térmico mais adequado, para a composição utilizada, no caso da etapa de retirada de ligantes no processo de moldagem (figura 4).

Uma das preocupações quanto à presença de resíduos, é a possibilidade destes alterarem a composição química do aço, transformando- o de aços 316L, em aço 316, devido a presença de

carbono oriundo dos ligantes. Assim o TGA torna-se uma ferramenta importante, para a previsibilidade de tempo de extração térmica.

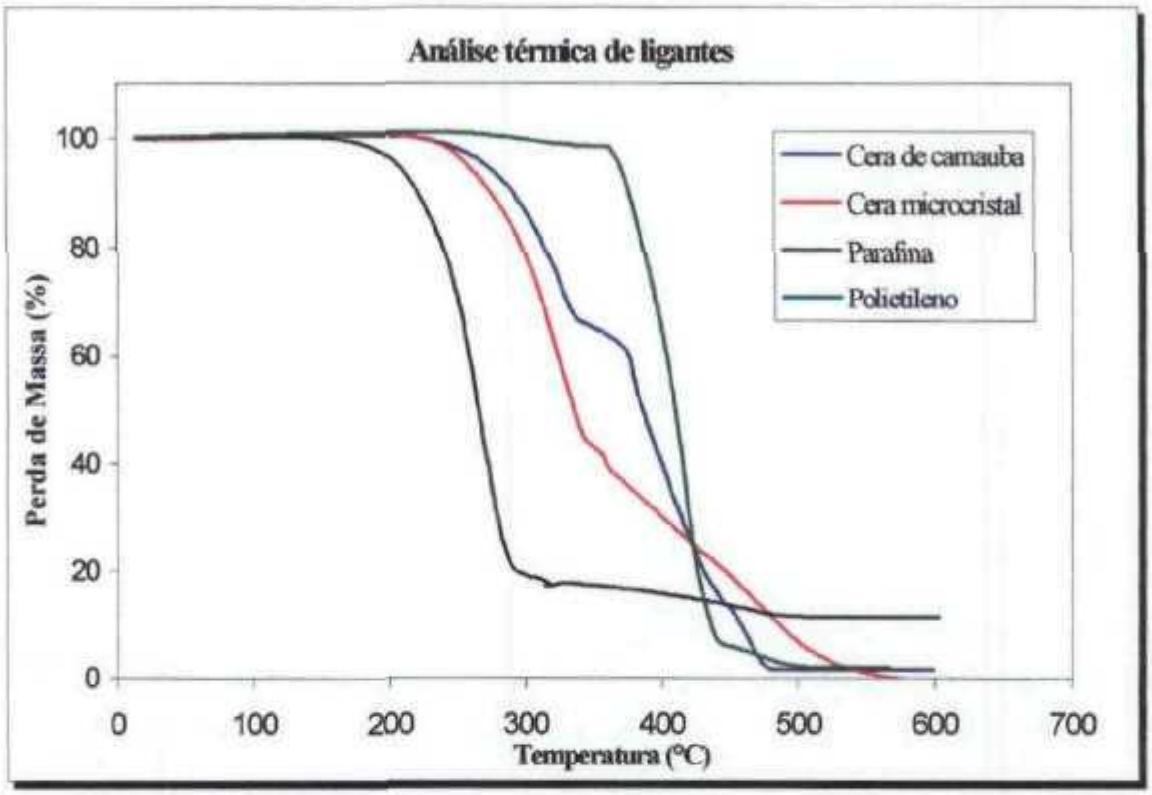

Figura 13. Análise termogravimétrica (TGA) dos ligantes utilizados no presente processo .

4. 3 Caracterização reológica de massas

4.3.1 Composição da carga

Inicialmente, foram montadas 6 misturas, a fim de se encontrar a melhor relação metal / ligante, utilizando-se o método de carga critica (GERMAN, 1990), conforme Figura 2.

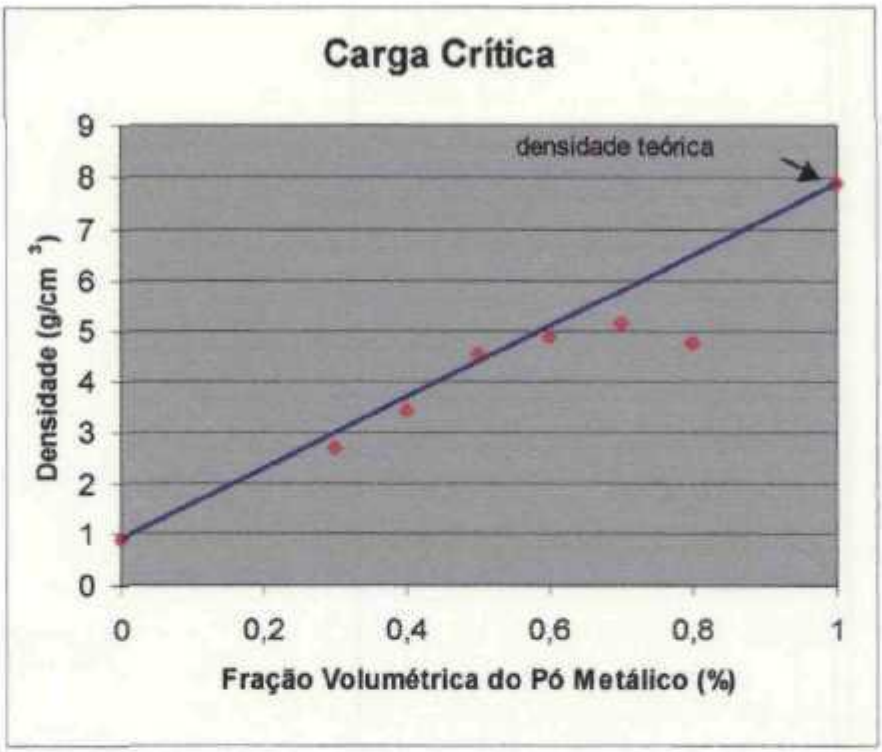

Figura 14 – Determinação de composição por carga crítica

Considerando que, de acordo com a literatura, no primeiro desvio significativo, encontra-se o ponto da composição da carga, o que de acordo com a figura 14, ocorreu a 70% da fração volumétrica do pó metálico e 30 % dos ligantes, testou-se uma primeira mistura à baixa pressão, o que levou a resultados negativos.

A partir daí, vários composições foram submetidas à inúmeros ensaios, até chegar na relação 60 % de fração volumétrica do pó metálico, e 40 % dos ligantes, ainda com resultados não satisfatórios. Fixou-se então tal composição, e montou-se 5 lotes, conforme apresentado na Tabela 8, variando-se apenas a fração de ligantes.

Tabela 8 - Composições de cargas para injeção em baixa pressão (% em volume)

Material	Aço inoxidável AISI 316L	Polietileno de baixa densidade	Parafina	cera de carnaúba	Cera microcristalina
Lote 1	60	0	28	10	2
Lote 2	60	4	25,2	9	1,8
Lote 3	60	8	22,4	8	1,6
Lote 4	60	12	19,6	7	1,4
Lote 5	60	16	16,8	6	1,2

Dentro da porcentagem estabelecida para os ligantes, ou seja, 40 % em volume, procurou-se variar a composição entre o polímero utilizado e as ceras, tentando otimizar as melhores condições para o processo de moldagem por injeção a baixa pressão. A literatura apenas mostra as formulações para alta pressão, e a pouca literatura existente para o processo a baixa pressão, refere-se apenas a materiais cerâmicos.

Cada lote foi submetido a ensaios reológicos em três diferentes reômetros, a fim de se determinar o equipamento mais adequado, e os parâmetros necessários a obtenção de composições injetáveis. A temperatura de ensaio foi de 145 °C.

4.3.2 - Comportamento reológico de massa no lote 1

O lote 1 possuía uma composição de 60 % de pós metálicos e 40 % de ligantes. Os ligantes eram constituídos apenas pelas ceras, o que

significa que toda a leitura obtida dos três reômetros, eram essencialmente advindas da ação destas.

Contudo, pode-se observar que a ausência de polietileno neste lote, levou à produção de peças sem resistência mecânica, prejudicando a manutenção da geometria destas, durante a extração dos ligantes.

No reômetro capilar (Figura 15), a massa do lote 1, por ter uma grande quantidade de cera e ausência de polietileno, não apresentou resultados coerentes, visto que a ação da gravidade fazia com que as ceras, na temperatura de 145 °C, escorressem pelo capilar antes mesmo das medidas serem iniciadas. Foi necessário reduzir a temperatura para 95 °C, o que descaracterizou o processo, já que alterou-se a temperatura de injeção. Além disso, a ação das bolhas de ar aprisionadas durante a descida do punção, resultou em descontinuidades na medida, mostrando uma baixa sensibilidade do equipamento para essa composição.

Neste reômetro foi utilizado um capilar 1.0 de L/D = 20, para que houvesse condições de leitura. O primeiro e o último ponto, mostram um possível efeito das bolhas de ar aprisionadas, conforme já mencionado.

As descontinuidades da curva, com a quase sobreposição dos pontos, são indícios de heterogeneidade da massa.

O deslizamento da mistura na parede é considerado como uma grande fonte de erros nas medidas reológicas. Este fenômeno já foi tratado por alguns pesquisadores (AGARWALA AND PATTERSON, 1992; LANTERI et al., 1996) e uma das explicações se deve ao fato da massa estar mais diluida próxima a parede do capilar, do que no centro.

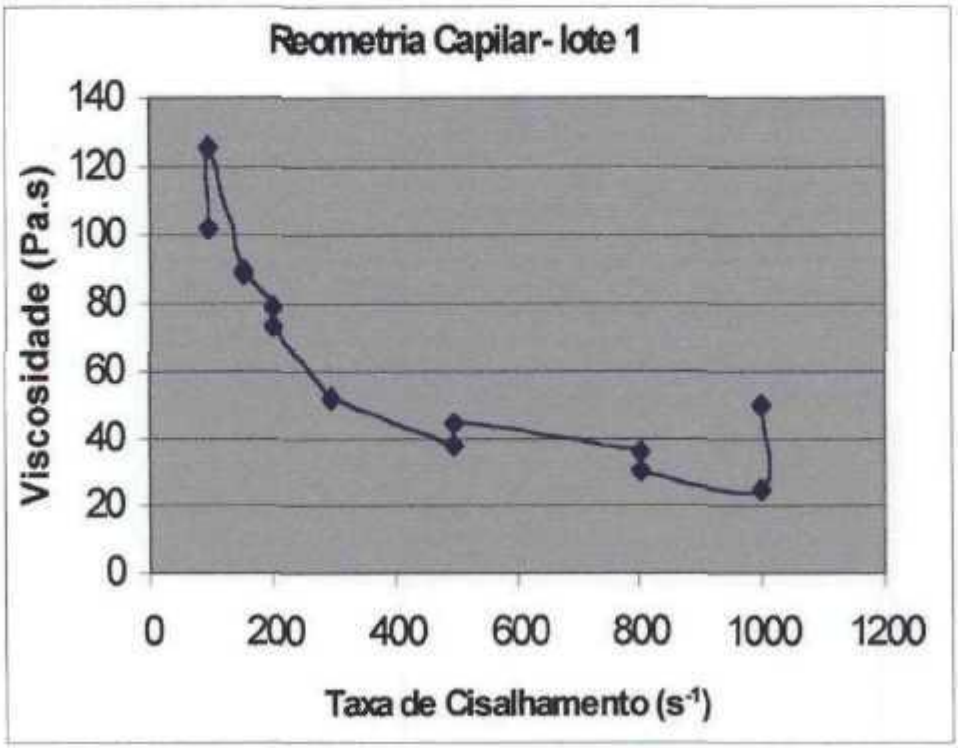

Figura 15. Comportamento da massa do lote 1, submetido ao reômetro capilar Galaxy.

Em relação ao reômetro Haake, foi possível distinguir um comportamento tendendo a pseudoplástico, embora esse reômetro tenha pouca sensibilidade para baixa viscosidade, conforme observado na Figura 16, pelas irregularidades entre os pontos registrados pelo equipamento. Houve aqui também a necessidade de baixar a temperatura (90 °C), para que houvesse possibilidade de leitura, o que o caracterizou como inadequado para as condições propostas.

As descontinuidades na curva, mostram uma massa pouco apropriada para injeção com deficiência de homogeneização da cera com o pó.

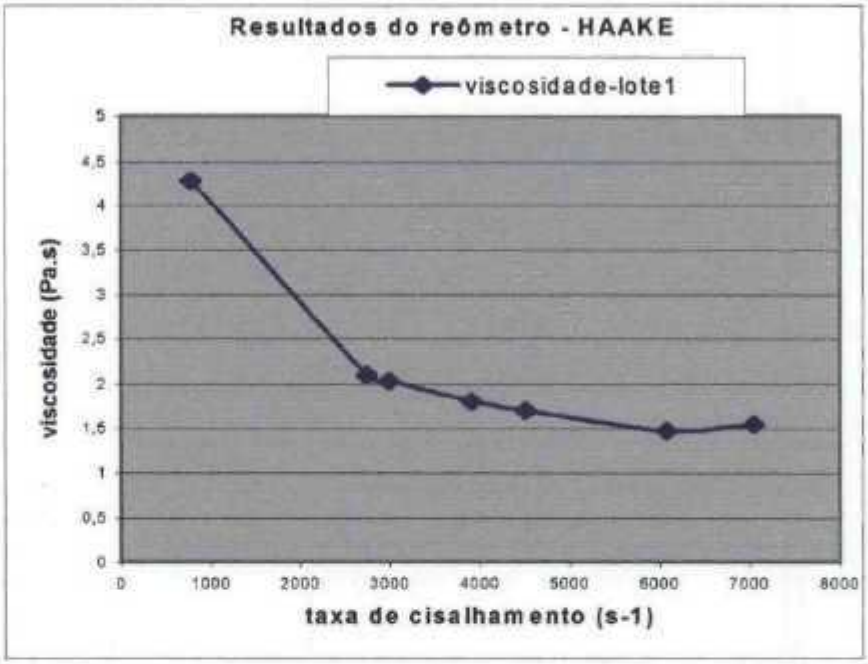

Figura16 – Comportamentodo da massa ensaiada no reômetro HAAKE para o lote 1.

O reômetro de torque Brookfield (Figura 17) mostrou um comportamento concordante com o Haake. A temperatura do primeiro foi maior (90 °C)em relação a este (85 °C), o que está de acordo com a maior ação cisalhante, mostrada pelo reômetro Haake.

As viscosidades, mostram uma concordância nos valores (lembrando que 1mPa.s = 1cP), entre as medidas do reômetro HAAKE e o de Torque. As descontinuidades das medidas de viscosidades, caracterizam uma massa pouco adequada para a injeção.

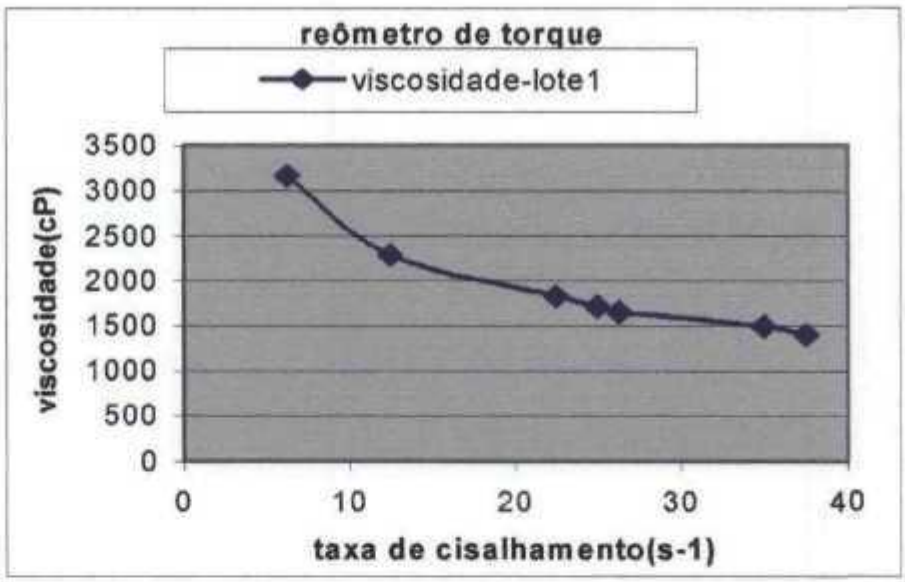

Figura 17. Comportamento da massas ensaiadas no reômetro de torque Brookfield para o lote 1.

4.3.3 - Comportamento reológico de massa no lote 2

O lote 2, cuja composição global (proporção de ligantes + pó) é a mesma apresentada no lote anterior, apresentou um acréscimo de 10 % de polietileno, cuja função, anteriormente descrita, é dar resistência mecânica ao corpo a verde.

Com o acréscimo de 10 % de polietileno à massa desse lote, verificou-se que apenas o reômetro de torque, apresentou uma resposta mais adequada, uma vez que houve uniformidade nas leituras registradas por este reômetro, na temperatura de injeção.

Em outras palavras, o reômeto de torque (Figura 18) mostrou sensibilidade de leitura, frente aos demais, os quais mostraram irregularidade e imprecisão.

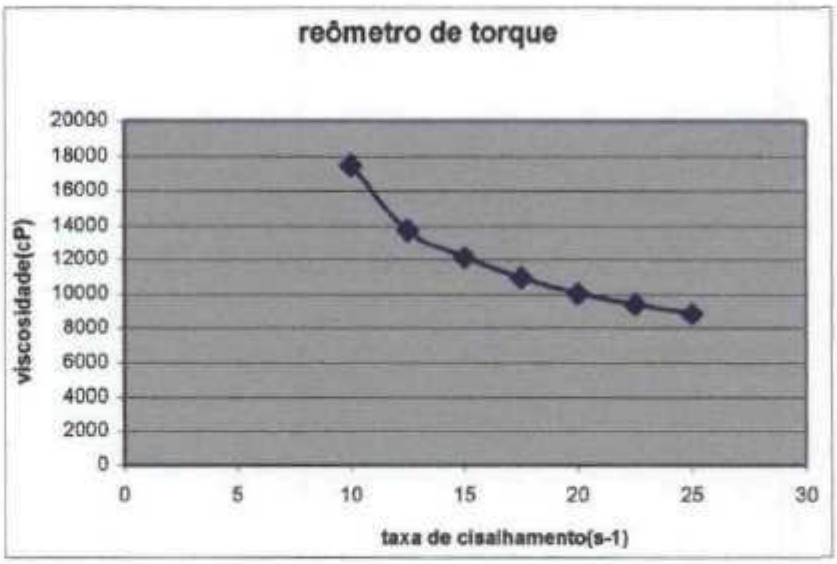

Figura 18 - Comportamento da massa ensaiada no reômetro de torque Brookfield - lote 2.

O reômetro HAAKE (Figura 19) demonstrou, que na temperatura de injeção (145 °C), não há possibilidade de obter-se uma boa leitura, o que o torna inadequado para este fim, e portanto, não favorece a comparação entre os três reômetros, sob as mesmas condições de temperatura.

COMISSAO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP IPEN

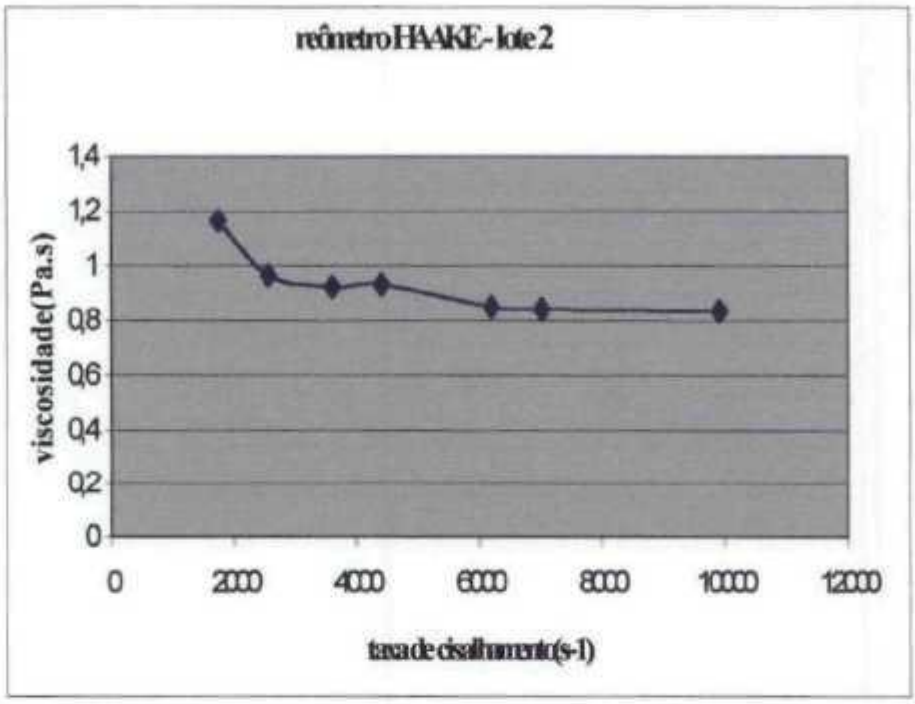

Figura 19- Comportamento da massa ensaiada no reômetro HAAKE para o lote 2.

Quanto ao reômetro capilar (Figura 20), este apresentou um comportamento mais próximo do esperado, apesar da presença de pontos destoantes e sobrepostos, provavelmente devido à presença de bolhas na massa.

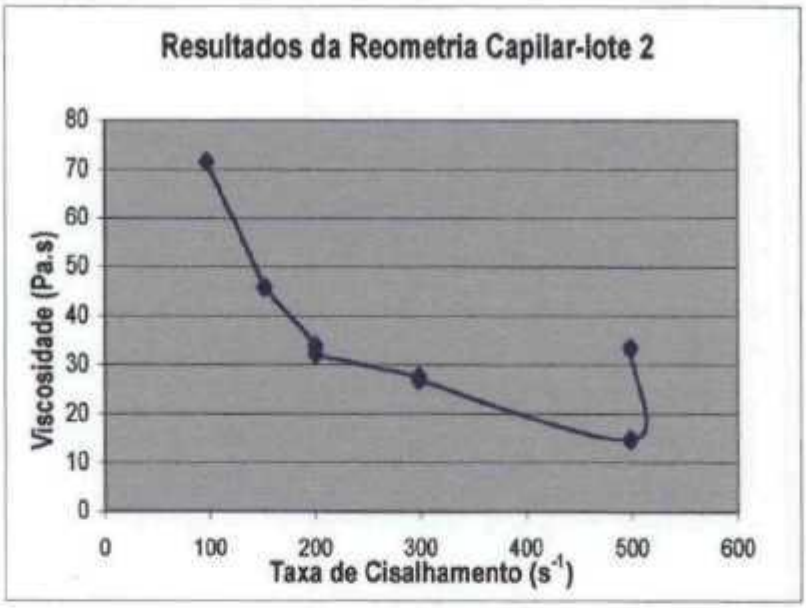

Figura 20 - Comportamento da massa ensaiada no reômetro capilar Galaxy para o lote 2.

4.3.4 - Comportamento reológico de massa no lote 3

No lote 3, o polietileno representou 20 % da quantidade total de ligantes presentes na massa, o que garantiu a manutenção da geometria das peças.

A homogenidade da massa foi atingida num tempo menor, além da composição ter favorecido a ausência de bolhas, durante a injeção das peças. Ainda, neste lote, foi possível observar um aumento da viscosidade da massa, em relação ao ocorrido nos lotes 1 e 2, graças a ação do polietileno, que apesar de estar em menor quantidade em relação às ceras, teve uma influência mais contundente na massa.

No reômetro Capilar (Figura 21), as análises foram feitas em temperaturas de 140 °C. As irregularidades registradas durante o ensaio denota que, apesar da quantidade de polietileno, essa composição apresentou viscosidade abaixo da sensibilidade do equipamento.

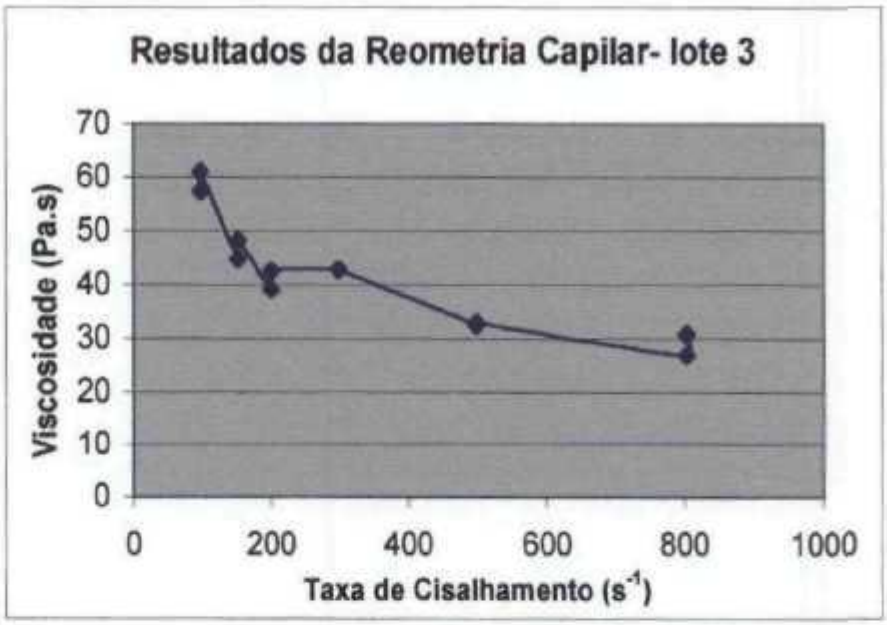

Figura 21 – Comportamento do reômetro Capilar para o lote 3.

As medidas obtidas no reômetro de Torque Brookfield (Figura 22) apresentaram um comportamento linear, com uma distribuição mais homogênea, sem que houvesse necessidade de variação de temperatura de ensaio (145 °C).

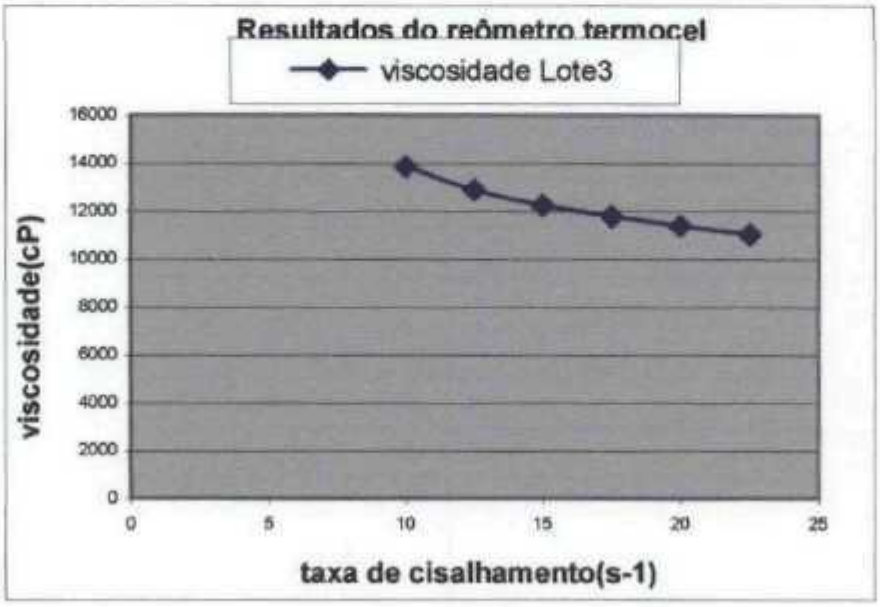

Figura 22 – Comportamento do reômetro de torque Brookfield para o lote 3.

Para a realização do ensaio no reômetro HAAKE (Figura 23), houve a necessidade de baixar a temperatura da mistura, revelando que tal equipamento necessita de altas taxas de cisalhamento, o que o descaracterizou, para as condições do processo de moldagem.

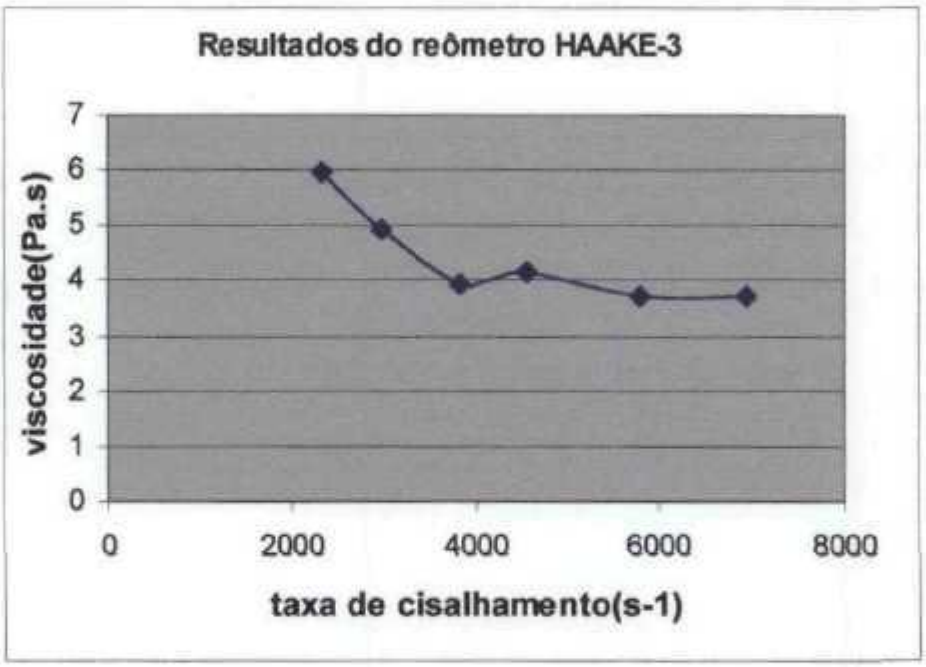

Figura 23 – Comportamento da massa ensaiada no reômetro HAAKE – lote 3.

4.3.4 - Comportamento reológico de massa no lote 4

Neste lote, cuja presença de polietileno foi da ordem de 30 %, a mistura do pó metálico com os ligantes demandou um tempo maior

em relação aos demais, para sua mistura total, confirmando a ação do polietileno no aumento da viscosidade.

Pode-se verificar que, apesar do reômetro capilar não ter tido sensibilidade para medir amostras com elevadas quantidades de cera, como no caso dos lotes 1, 2 e 3, neste caso apresentou um comportamento mais próximo do ideal, graças à sua capacidade de medir alta viscosidade.

Em outras palavras, o reômetro do tipo Capilar (Figura 24) não pode trabalhar em temperaturas em torno de 145 °C, que é a temperatura de injeção da massa, pois o efeito da gravidade e aquecimento das paredes, fazia com que a cera escorresse, não permitindo leituras corretas pelo aparelho. Assim, foi necessário utilizar temperaturas mais baixas de trabalho (90 °C), o que levou a altas taxas de cisalhamento.

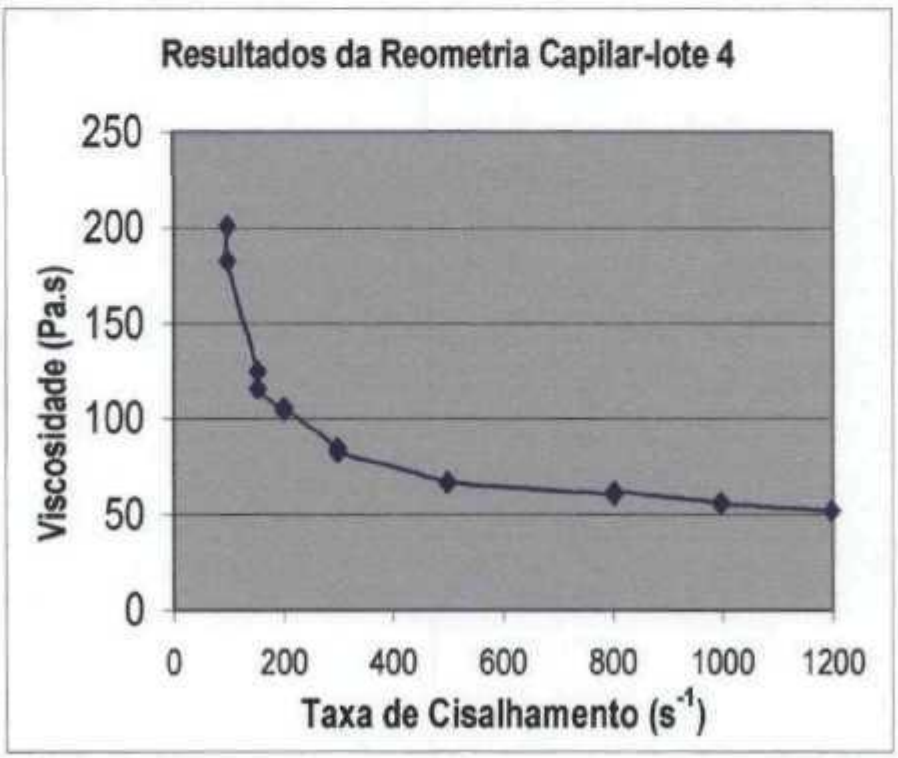

Figura 24 – Comportamento da massa ensaiada no reômetro Capilar-Galaxy para o lote 4.

Apesar dessa composição conter 30 % de polietileno de baixa densidade, o mesmo não contribuiu para que houvesse leitura do reômetro HAAKE, havendo a necessidade de baixar a temperatura para 100 °C , o que pode ser confirmado pelas altas taxas de cisalhamento, registradas na figura 25.

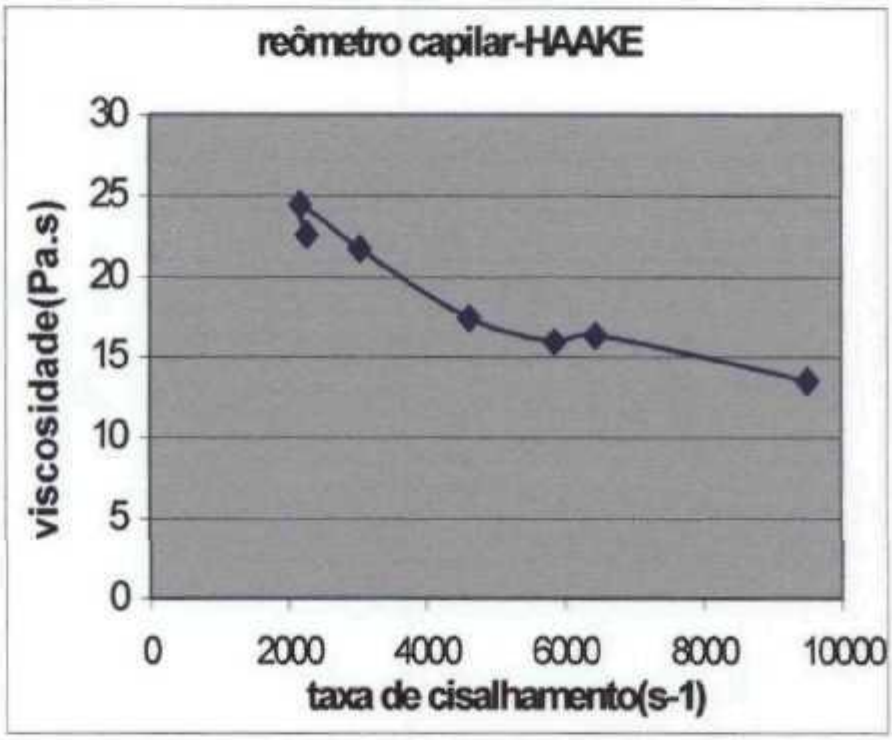

Figura 25 – Comportamento da massa ensaiada no reômetro HAKE para o lote 4.

Quanto ao reômetro Termocell, pode-se realizar o ensaio dentro das condições exigidas pelo processo de injeção, o que significou a manutenção da temperatura próxima às condições de trabalho da injetora

(140 °C). Através da Figura 26, pode-se observar um comportamento de distribuição dos pontos, praticamente homogênea.

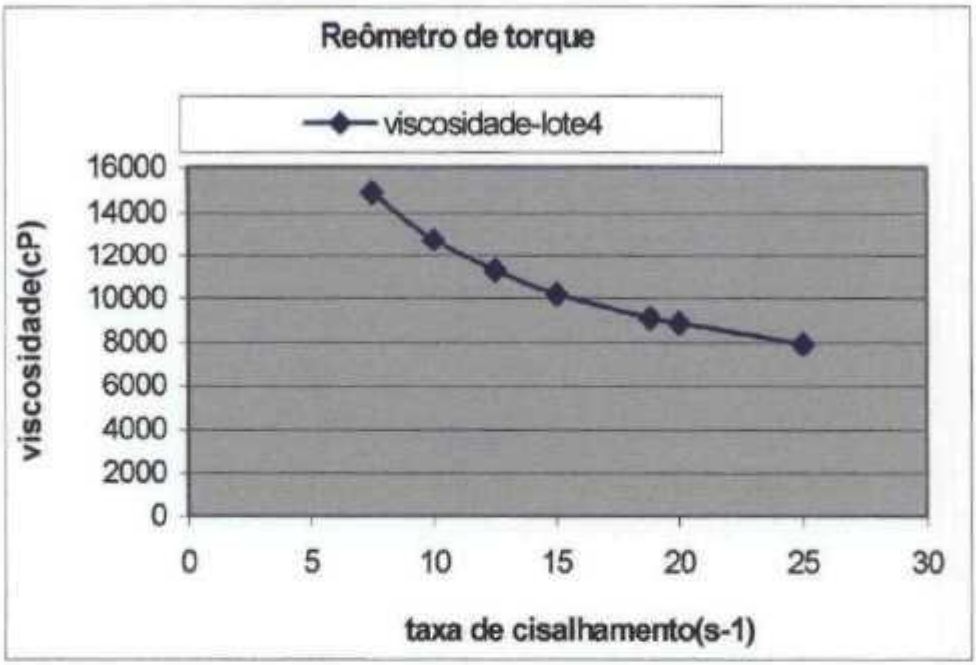

Figura 26: Comportamento da massa ensaiada no reômetro de torque Brookfiel para o lote 4.

4.3.2.5 - Comportamento reológico de massa no lote 5

A quantidade de polietileno desta mistura foi de 40 %, o que certamente inviabilizou a massa, devido à alta viscosidade. Deve-se ressaltar que, apesar dos pós metálicos auxiliarem a distribuição térmica, atuando no sentido da sua homogeneização da massa, mesmo assim não foi possível a produção de massas.

Este lote se caracterizou por um comportamento de alta viscosidade, mesmo em temperaturas mais elevadas, (165 °C)

impossibilidade de mistura dentro da injetora, excedendo as condições de injeção, tais como temperatura, pressão e rotação.

Diante das condições acima descritas, o lote foi descartado.

4.4 Estudo reológico de um sistema considerado injetável

4.4.1 Caracterização reológica

A partir dos resultados anteriormente apresentados, montou-se uma composição de massas que se situasse entre os lotes 2 e 3, em cuja composição, o polietileno participou com 15 % dos ligantes. Pode-se verificar que o melhor comportamento tende, na relação viscosidade versus taxa de cisalhamento, a uma figura do tipo hipérbole equilátera, o que justifica a escolha entre os lotes citados. A composição da carga (pó + ligante) a ser injetada se encontra na tabela 9.

Tabela 9 - Composição da carga injetada para pós metálicos finos.

Matéria-prima	Quantidade (% em volume)
Aço inox AISI 316 L	60
Polietileno	6
Carnauba	8,5
Parafina	23,8
Cera microcristalina	1,7

A caracterização reológica realizada mostrou um comportamento pseudoplástico, ou seja, a viscosidade diminuiu com a taxa de

cisalhamento, o que é favorável para o processo de moldagem por injeção. Ainda, a viscosidade em função do tempo, mostrou um comportamento tixotrópico, mostrando que esses eventos não são excludentes. Tal resultado está de acordo com a literatura (GERMAN & BOSE, 1997) (figuras 27 e 28), e com os resultados obtidas das análises efetuadas pelo reômetro de torque Broockfield DVII - UFRGS.

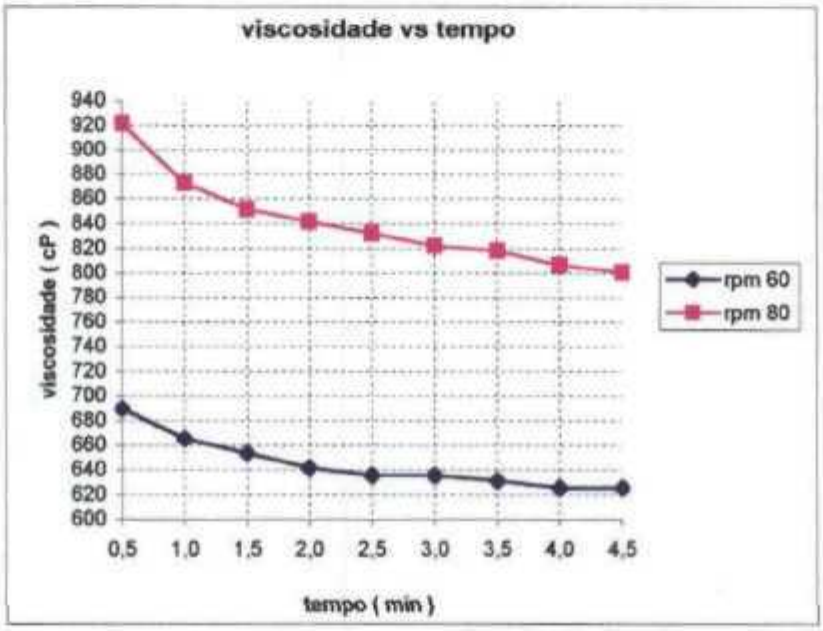

Figura 27 – Comportamento da massa ensaida num reômetro de torque- Brookfield DVIII -IPEN.

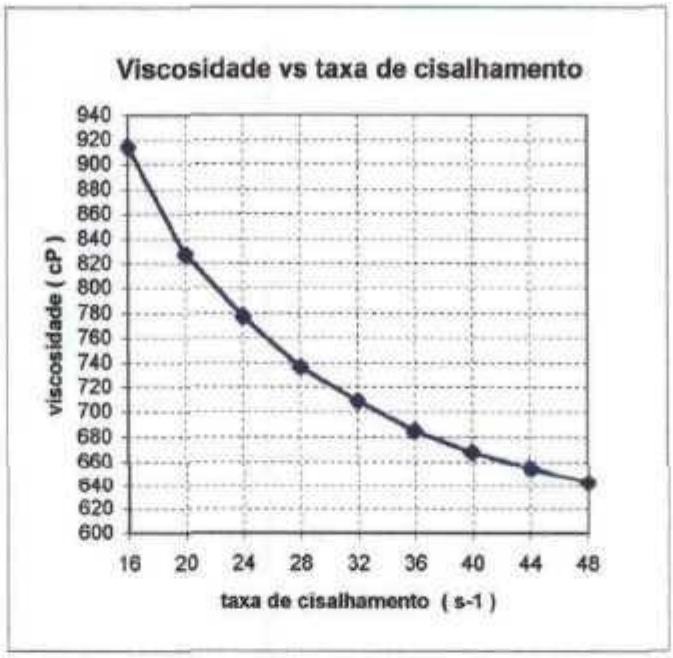

Figura 28 – Comportamento da massa ensaiada no reômetro de torque Brookfield DVIII-IPEN.

4.5 Injeção de peças

Após as análises reológicas, fez-se injeções em pressões de 0,5, 0,6 e 0,7 MPa, em temperaturas variando entre 130 e 150 °C. Os resultados podem ser observados na figura 29.

OMISSAO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP IPEN

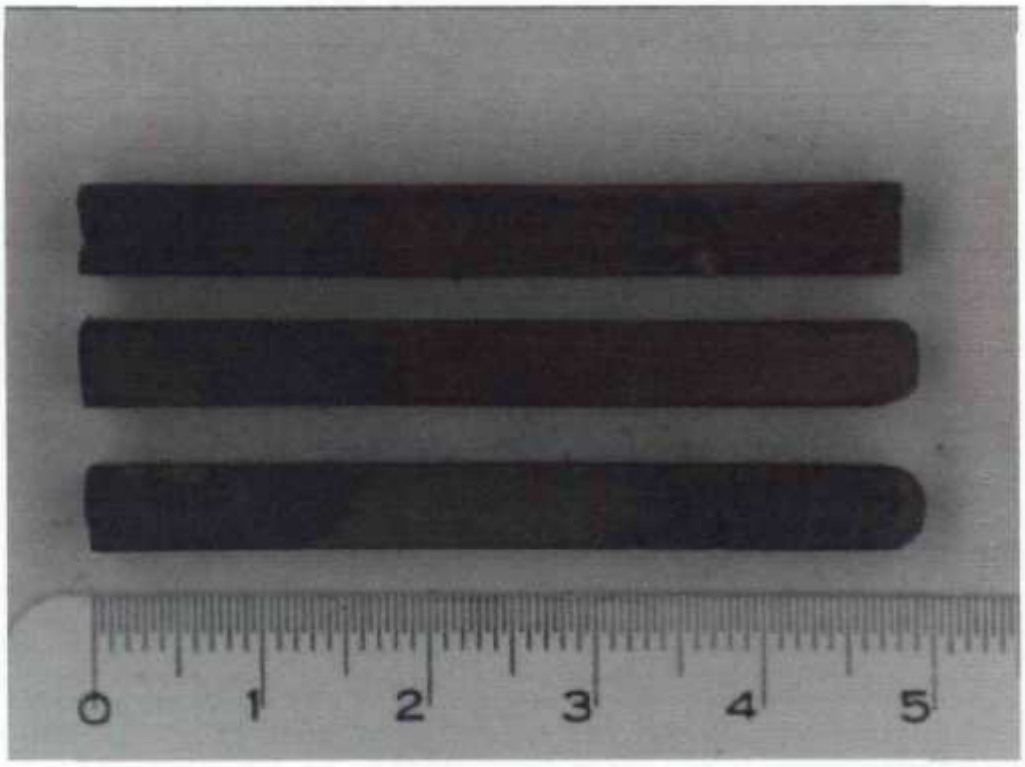

Figura 29 – Peças injetadas mostrando defeitos de injeção tais como trincas e preenchimento incompleto do molde.

As melhores condições foram fixadas em 145 °C, e 0,7 MPa de pressão, revelando boas condições de injeção. Isto pode ser confirmado pela geometria bem acabada das peças produzidas, cuja estrutura não apresentou trincas, bolhas ou empenamentos, conforme mostra a figura 30.

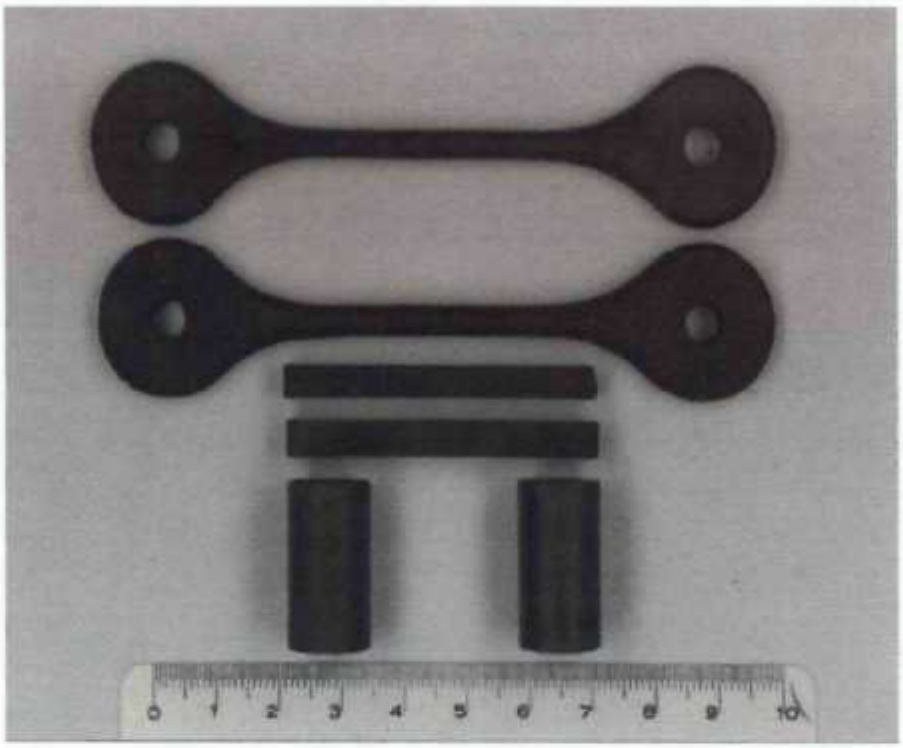

Figura 30 - Peças isentas de defeitos, mostrando diferentes geometrias.

Na remoção dos ligantes, foram usados processos termo-químicos (nos quais a peça à verde fica submetida ao heptano aquecido em torno de 50 °C) e térmico, onde as peças são submetidas a um baixo vácuo.

Na remoção térmica utilizou-se leito de alumina, o que contribui para a manutenção da geometria das peças e também auxilia a remoção do ligante via capilaridade.

Quanto às propriedades mecânicas destas peças, foram acompanhadas através de ensaios de dureza e densidade, até temperaturas próximas a da sinterização (1200 °C), conforme ilustrado na tabela 10.

Tabela 10 - Evolução de densidade e dureza em várias temperaturas próximas a de sinterização.

Temperatura (°C)	900	1000	1100	1200
Densidade (g/cm^3)	4,704	5,420	5,616	5,912
Dureza (HB)	53	77	116	151

Embora o presente trabalho não objetivasse o conhecimento da etapa de sinterização, esta foi realizada conjuntamente com os ensaios de dureza, no sentido de acompanhar a evolução das propriedades mecânicas. O comportamento da densidade e dureza, mostraram que as massas respondiam positivamente ao processo de sinterização.

Os resultados da tabela 10 confirmam, através da evolução da densidade e dureza dos corpos submetidos em temperaturas ascendentes, que os dados do reômetro de torque modelo Brookfield, foram confiáveis para predizer a viabilidade do uso da massa proposta, no processo de moldagem por injeção de pós metálicos a baixa pressão. A figura 31, mostra peças a verde e sinterizadas, e a figura 32 mostra micrografias de peças sinterizadas, ressaltando uma microporosidades homogênamente distribuida pela amostra.

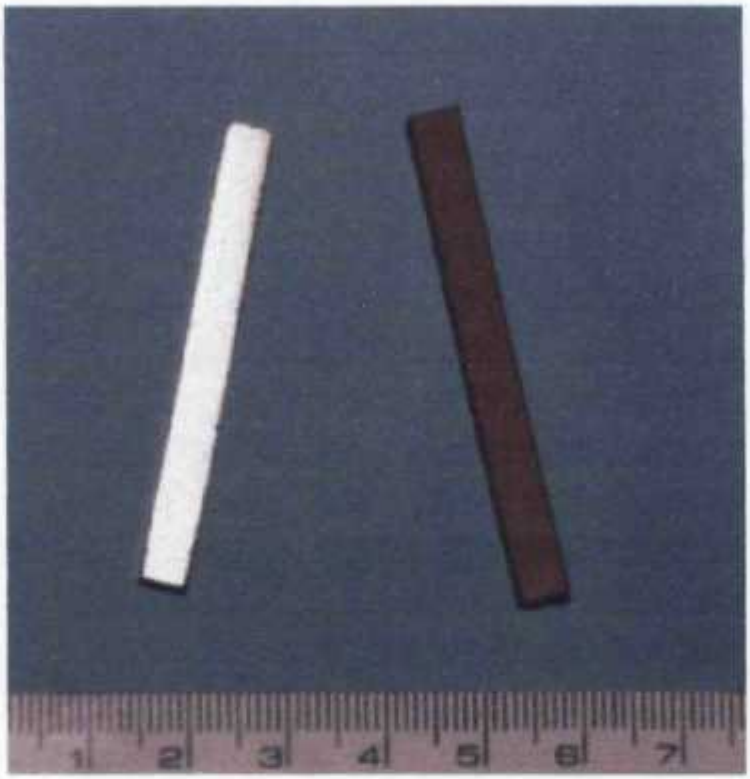

Figura 31. Peças injetadas em baixa pressão: sinterizada e a verde

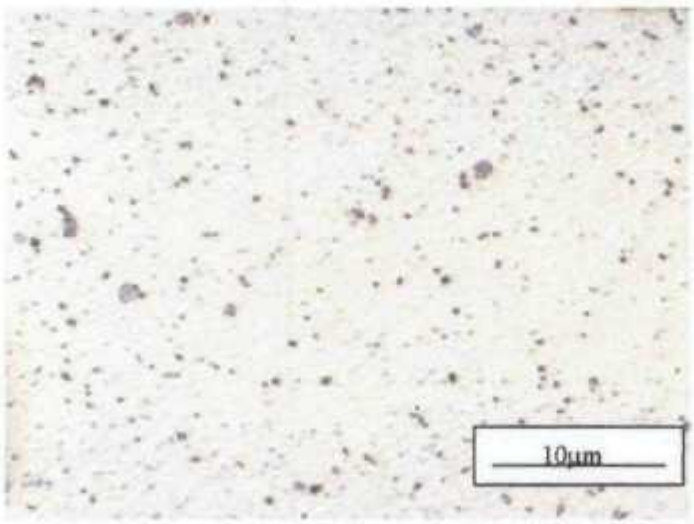

Figura 32. Micrografia óptica de amostras sinterizadas, de massas constituídas de pós abaixo de 20μm, injetada a baixa pressão.

PARTE B- SISTEMAS HETEROGÊNEOS CONSTITUIDOS DE PÓS GROSSEIROS (inferior a 45 μm).

Partindo de 2 lotes aleatórios de pós grosseiros, um atomizado a gás e outro a água, submeteu-se tais lotes à seleção de partículas, através de peneiras de malhas de 325, 400 e 500 #.

Tal procedimento foi repetido várias vezes, até se obter de ambos os lotes, partículas de tamanhos inferiores a 45 μm, porém conservando as mesmas distribuições e comportamentos entre si.

4.6. Caracterização física das partículas

A tabela 11 mostra características físicas dos pós atomizados à água, e a gás . A morfologia esférica do pó atomizado a gás, tende a valores do FSSS (Fisher Subsieve Sizer) próximos de d_{50}, determinado pelo granulômetro **CILAS**. Assim, durante a seleção dos pós atomizados, a gás e a água, as análises via CILAS e via FSSS, foram realizadas conjuntamente, a fim de assegurar que a distribuição de tamanho de partículas fossem semelhantes.

Tabela 11 - Características físicas dos pós de aço inoxidável AISI 316L atomizados a gás e a água.

Pós	d10 d50 d90 (μm)	Densidade picnométrica (g/cm^3)	Teor de umidade (%em peso)	FSSS (μm)	BET (m^2/g)
Atomizados a água	19 36 58	7,85	0,13	15,8	0,102
Atomizados a gás	12 27 43	7,89	0,022	21,3	0,039

A umidade foi mais alta para os pós atomizados a água, do que para os pós atomizados a gás, devido à rugosidades superficiais, o que pode favorecer ligações químicas secundárias, do tipo pontes de hidrogênio com os ligantes. Esta consideração pode explicar a dificuldade na retirada dos ligantes, quando utilizado pós sem uma prévia secagem; o que refletia em geral no aparecimento de trincas, e empenamentos nas peças metálicas, durante a sinterização.

Pode-se ainda, correlacionar a umidade com a geometria dos pós, ou seja, pós atomizados a água apresentam umidade mais elevada. Isto pode ser um parâmetro de avaliação prévia, num primeiro momento de composição de carga.

O tamanho médio de partícula obtido por FSSS e a área de superfície específica obtida pelo método de BET, foram correlacionados pela equação 1. O método FSSS mostrou que, pode ser usado como um

controle de processo, pela medida do diâmetro médio de partícula, quando da caracterização dos pós, devido ao fato de ser mais barato e mais rápido, que o método BET.

A densidade picnométrica serviu para avaliar a porosidade fechada dos pós, pois ela pode agir negativamente, durante a sinterização das peças de metal obtido por MPI.

O pó metálico que apresentou maior densidade picnométrica, e consequentemente menor porosidade fechada, foi o pó atomizado a gás, conforme demostrado na Tabela 11 .

As figuras 33e 34 ilustram a distribuição de tamanho de partículas, para os pós atomizados a água e a gás, respectivamente. Foi possível observar uma pequena fração de tamanho de pós abaixo de 10 μm. Também um comportamento estreito e monomodal, pode ser constatado para ambas os pós, o que de acordo com a literatura (GERMAN & BOSE, 1997; CAI & GERMAN, 1994), não é favorável para se ter um nível alto de empacotamento de partícula, no processo MPI.

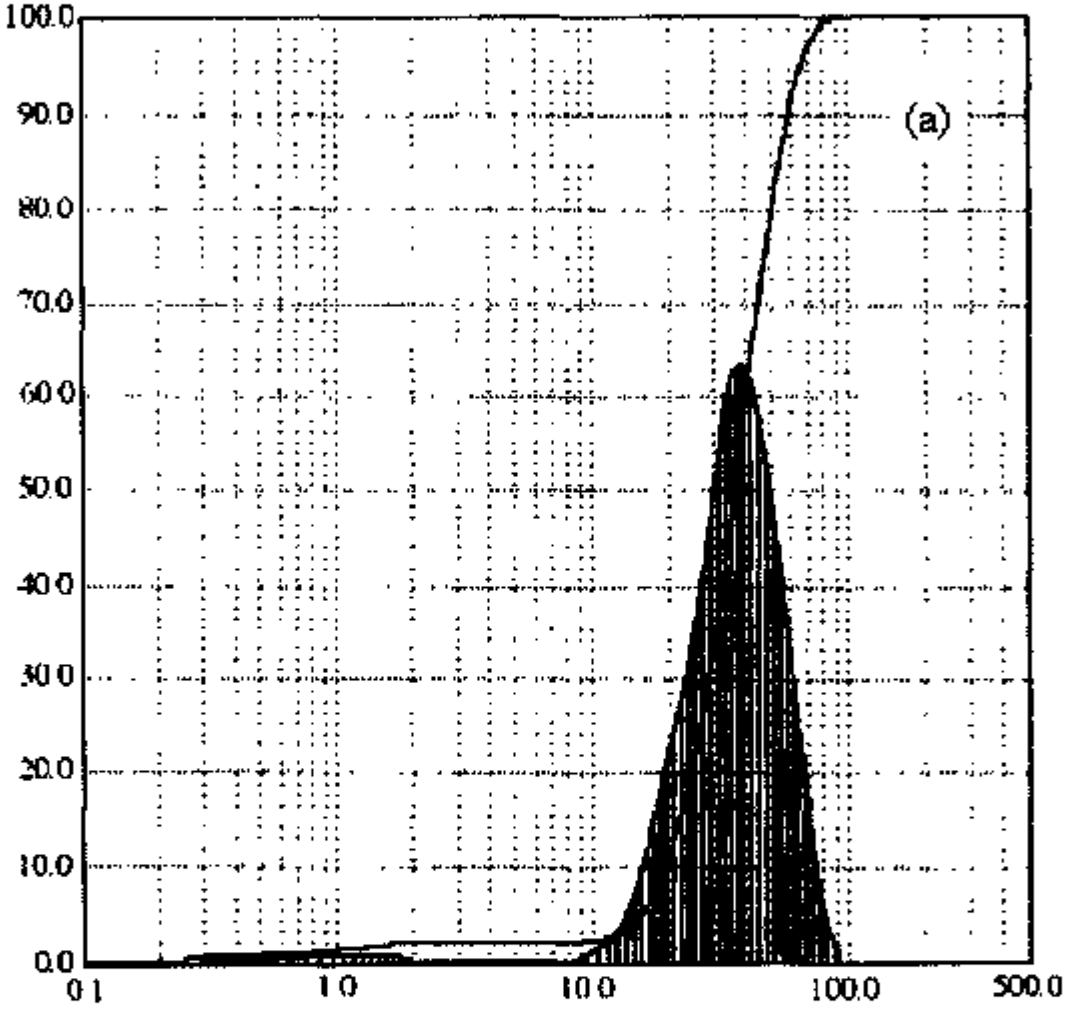

Figura 33 - Distribuição do tamanho de partículas de pós de aço inoxidável AISI 316 L atomizado a água

Para analisar a distribuição de tamanho de partícula, através de difração de luz LASER, foi necessário encontrar-se um bom agente dispersante, como já descrito. Este fenômeno é regido pelos efeitos elétrico, estéreo e estéreo-elétricos (LASKOWSKI & PUGH, 1992).

Tambem para os pós grosseiros, os melhores resultados foram obtidos com o uso de poliacrilato de sódio.

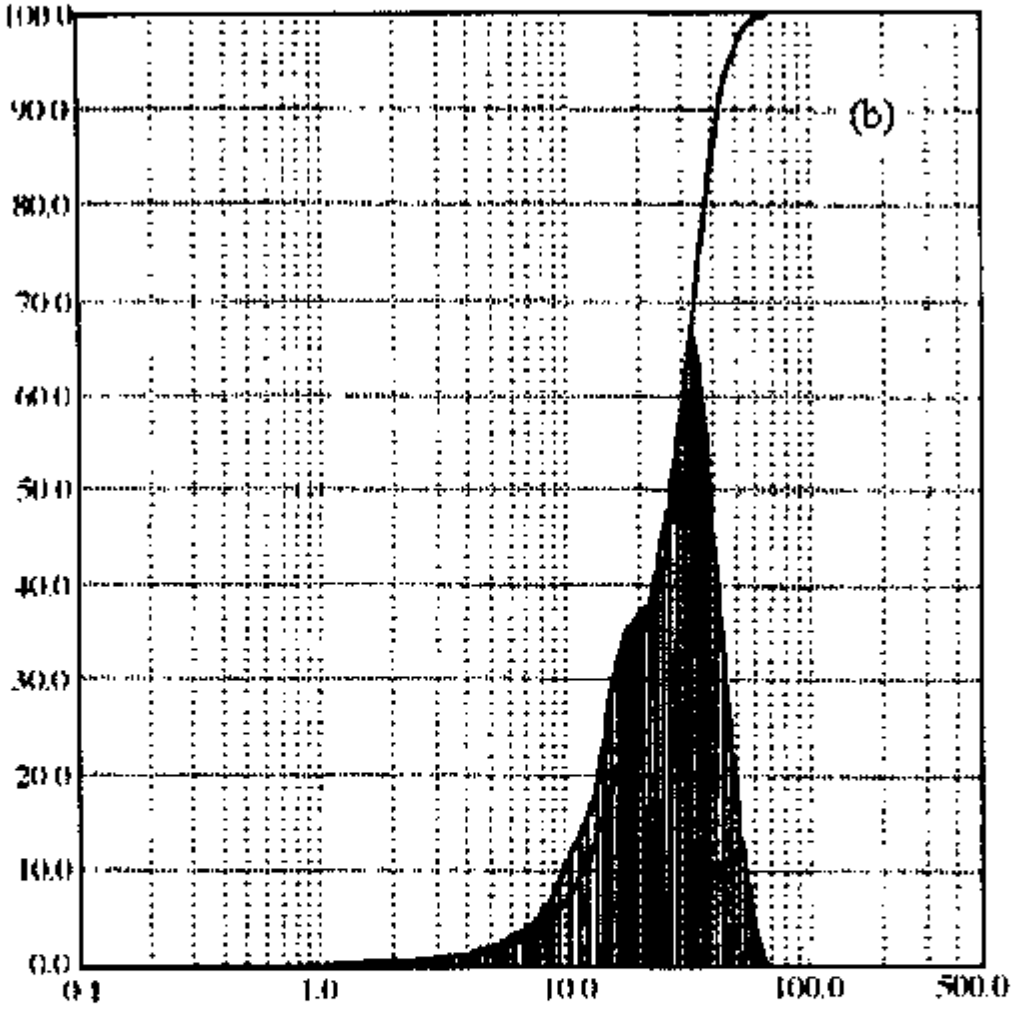

Figura 34. Distribuição do tamanho de partículas de pós de aço inoxidável AISI 31L atomizados a gas.

As figuras 35 e 36 (micrografia eletrônica de varredura) mostram a morfologia dos pós atomizados. As partículas atomizadas a água (figura 35) são irregulares e mostram asperidades em sua superfície, que contribuem para dificultar o peneiramento, e também aumentam o atrito inter partículas, levando a uma viscosidade de mistura metal-polímero mais alta.

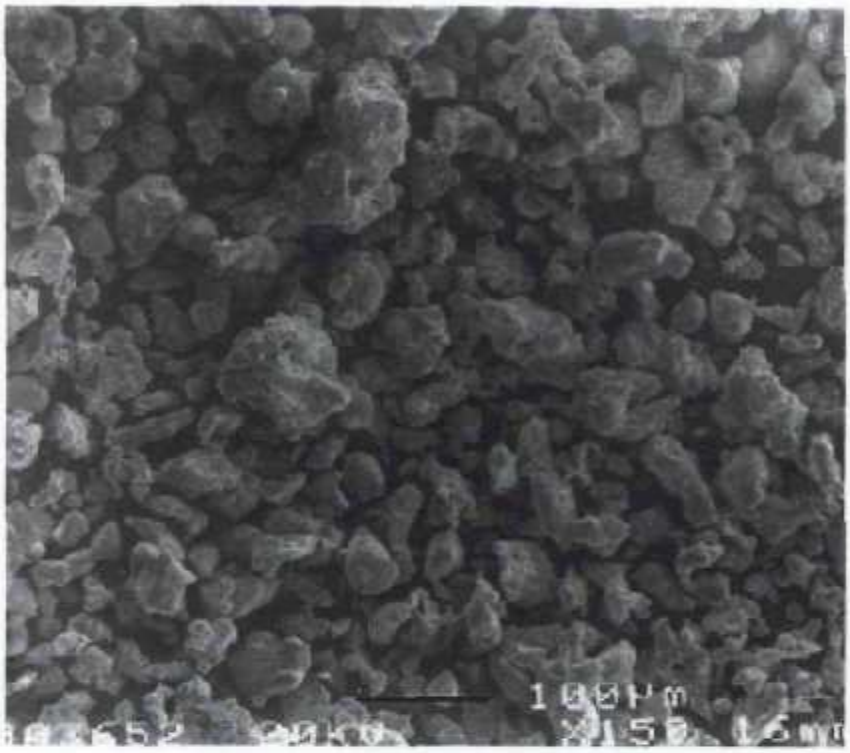

Figura 35- Micrografia eletrônica dos pós atomizados a água mostrando superfícies irregulares.

A topografia das partículas de pós atomizadas a gás, é (figura 36) bastante lisa e de geometria esférica, os quais contribuem de modo positivo, favorecendo a injeção, e superando os pontos negativos, como o fato de ser monomodal, e possuir partículas acima do tamanho recomendado pela literatura (ZAMPIERON, 2001; GERMAN, 1990; NYLUND et all, 1995).

MISSAO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP IPEN

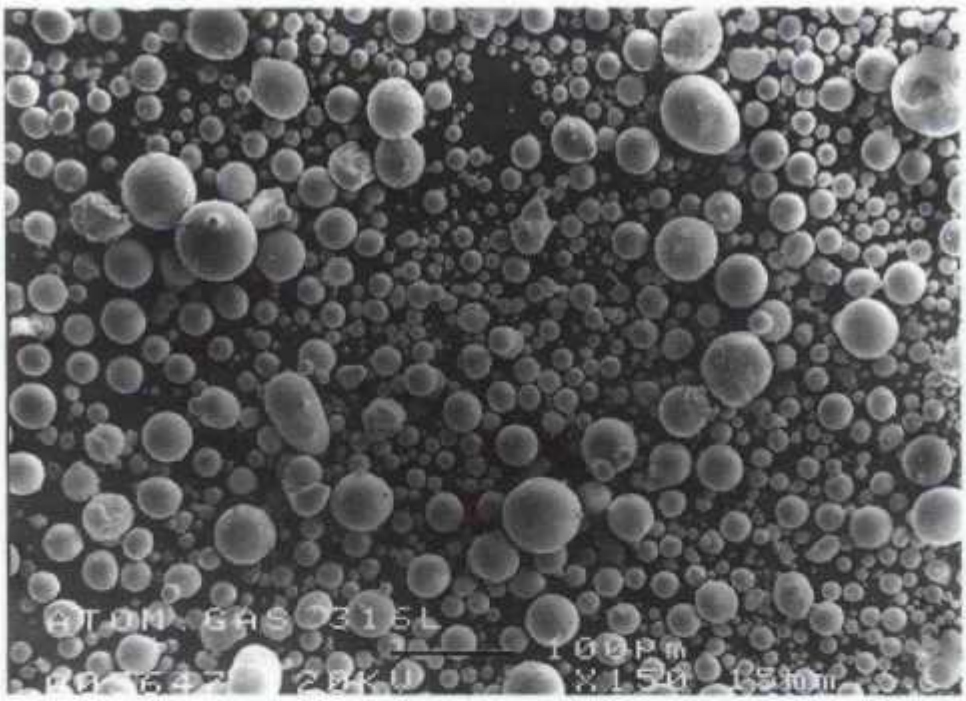

Figura 36. Micrografia de pós de aço inoxidável AISI 316 L atomizados a gás, mostrando superfície lisa e geometria tendendo a esférica.

A área de superfície específica para as partículas atomizadas a água, é bem mais alta do que para as atomizadas a gás. A forma esférica das partículas atomizadas a gás, diminui a área de superfície específica, o que denota uma menor capacidade de retenção de umidade, favorável ao processo MPI.

4.7 – Caracterização reológica das massas constituídas de pós metálicos inferior a 45 µm atomizados à gas e a água

A figura 37 mostra a variação da viscosidade em relação a taxa de cisalhamento. É possível observar que, para a mistura contendo pós

atomizados a água, há uma maior viscosidade em relação aos pós atomizados a gás, o que se deve a geometria irregular destes pós, os quais exibem asperidades na sua superfície, sendo estas responsáveis pelo aumento de atrito entre as partículas.

Foi reportado por GERMAN (1990), que as asperidades da superfície da partícula, têm uma influência muito pequena na viscosidade de massas utilizadas no processo MPI. Segundo este autor, a geometria da partícula, tem um efeito mais preponderante na densidade de empacotamento e na viscosidade.

Durante a obtenção dos resultados, pode-se observar que para partículas grosseiras (tamanho de partículas abaixo de 45 μm), a geometria e a rugosidade da superfície dos pós, passam a ter uma ação conjunta, colaborando com o aumento da viscosidade.

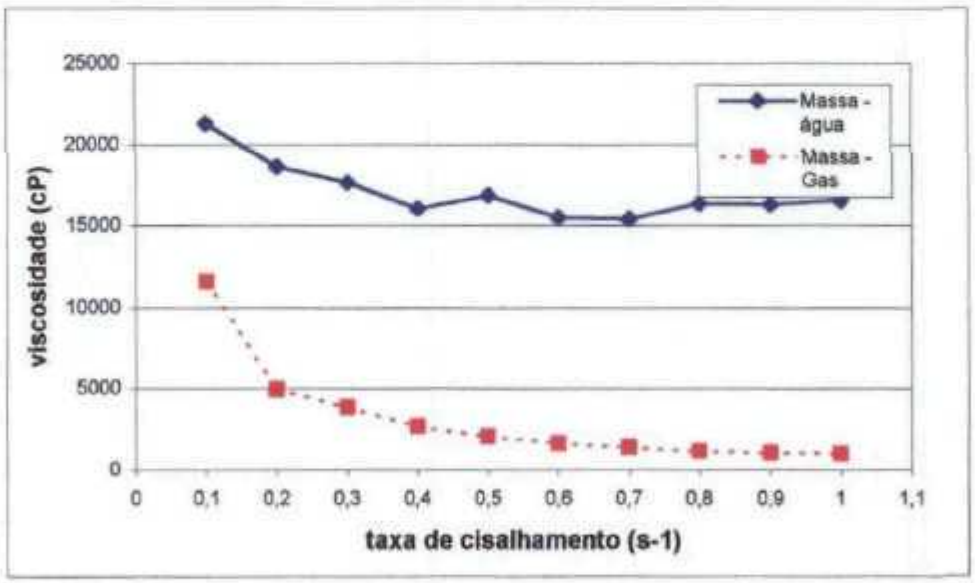

Figura 37 – Comportamento reológico das misturas provenientes de massas ("feedstocks") constituidas de pós atomizados a gás e a água

A mistura contendo pós atomizados a água, manteve um comportamento pseudoplastico por um curto intervalo de tempo, devido a baixa capacidade das partículas, de se manter em uma mistura homogênea, decorrente da elevada segregação dos polímeros pelas partículas. Tentativas foram feitas para a correção da fração de ligantes, e não houve condições de se reverter a heterogeneidade na massa, sem que isto afetasse as propriedades reológicas requeridas.

Para as misturas constituídas de pós atomizados a gás, o comportamento pseudoplástico foi mantido por um tempo maior, e as medidas mostraram-se mais lineares, significando que a massa apresentou-se mais homogênea. Ambos as massas foram ensaiadas a 148 °C.

Através das pequenas variações apresentadas pelos pontos na curva de viscosidade versus taxa de cisalhamento, foi possível fazer a correção da fração de ligantes, durante o processo de injeção da massa, até atingir-se o comportamento desejado, ou seja pseudoplástico.

A perturbação verificada através da sinuosidade na curva de variação da viscosidade versus taxa de cisalhamento, para a massa constituída de pós atomizados a água, mostra que é contra producente o uso de tal mistura no processo MPI. A alta quantidade de ligantes utilizados para atenuar tal efeito, ultrapassou o limite crítico sugerido em literatura, ou seja, até 45 % em volume de ligantes (GERMAN, 1990; ZAMPIERON, 2001).

Tal perturbação verificada no comportamento reológico da massa (água), foi devido á contribuição das asperidades superficiais, juntamente com uma distribuição monomodal, e estreita de partículas. Foi também observado um tamanho médio elevado, criando uma grande resistência das partículas, perante solicitações do tipo cisalhante.

A composição constituída de pós atomizados a gás, apresentou melhor homogeinização, devido a forte contribuição da geometria esférica, o que superou as desvantagens da distribuição estreita dos pós, e elevados tamanhos médios de partículas, fazendo com que o comportamento pseudoplástico fosse mantido.

4.8 – Sinterização e propriedades mecânicas

A sinterização foi realizada a temperatura de 1250 °C por uma hora conjuntamente com a retirada dos ligantes, como no caso dos pós finos. Pode ser observado que o nível de porosidade elevada contribuiu para a diminuição de tempo desta etapa (4 horas).

A densidade registrada foi de 6,1 g/cm^3, e uma dureza de 157 HB, o que denota que apesar da alta porosidade, o sinterizado exibe propriedades mecânicas satisfatórias, para sua utilização como filtros, ou onde a alta porosidade não comprometa a sua aplicação. A figura 38, ressalta macroporosidades na peça, distribuida de forma heterogêna.

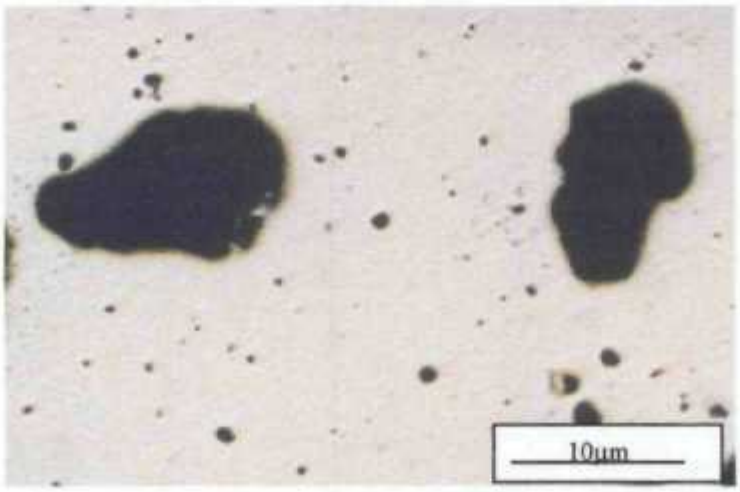

Figura 38. Micrografia óptica de amostra sinterizadas de massas constituídas de pós grosseiros atomizados a gás, e injetadas a baixa pressão.

4.9 - Considerações finais

Um dos itens que delineou o sucesso do presente trabalho, foi a metodologia para encontrar o agente dispersante. Em alguns casos como o BET, foi pedido ajuda para os fabricantes a fim de determinar meios de análise para pós metálicos. O zetâmetro e o phâmetro tambem demandaram muito tempo para ajustes de condições.

Quanto à caracterização reológica, foi necessário conhecer outros equipamentos, cujo objetivo era encontrar concordância entre seus resultados. Assim, através de tratamento dos dados provenientes dos diferentes equipamentos, pretendia-se encontrar equivalência, que levasse a possíveis confirmações entre os resultados dos diferentes equipamentos, o que não foi constatado.

Segundo MACOSKO, (1994), é possível encontrar coerência nas medidas obtidas por diferentes reômetros. Cada reômetro apresentou, no entanto, características distintas, quanto a determinação do comportamento reológico.

Tal , no entanto, não foi observado nos resultados obtidos pelos reômetros utilizados no presente trabalho. Isto se deve ao fato, de não se poder tratar a mistura aqui produzida, como um sistema homogêneo, o que estaria de acordo, com a observação feita por outros pesquisadores (ROSNER et al., 1992).

Nos resultados obtidos de cada reômetro, pode-se verificar que nem todos os equipamentos são sensíveis à detecção de viscosidade muito baixa. Isto se deve ao fato de que as características de cada equipamento, é determinada pela sua concepção de projeto, no que diz respeito a sua parte mecânica, elétrica e eletrônica.

5- CONCLUSÕES

5.1 Quanto às caracterizações físicas de partículas

- O tamanho médio de partículas, determinado pelo método FISCHER, e a área de superfície determinada pelo BET, relacionados pela equação 1, podem ser correlacionados com o d_{50} da distribuição de tamanho de partículas, quando se trata de pós atomizados à gás de distribuição monomodal, tendendo a uma curva Gaussina. O mesmo não se verificando, para pós atomizados a água, e para curvas que tendem ao comportamento bimodal.

- O baixo teor de umidade das partículas, está diretamente relacionado à características como: geometria esférica, pouca rugosidade e menor área de superfície.

- A técnica de difração de luz LASER, na determinação da distribuição do tamanho de partículas, mostrou-se superior à técnica via raio X, devido à rapidez de execução dos ensaios.

- O método de determinação de melhor agente dispersante, mostrou-se eficiente via phmetro, já que as partículas excediam em tamanho e densidade, para sua utilização no zetâmetro.

5.2 Quanto à caracterização reológica das massas.

- O sistema HAAKE (capilar) apresentou vantagens na homogeneização da massa, e desvantagens para as medidas reológicas em composições de baixa viscosidade, o que pode ser observado pelas perturbações, e distâncias entre as medidas.

- O reômetro capilar mostrou-se inadequado para massas produzidas para o processo de moldagem por injeção a baixa pressão, devido a grande quantidade de ceras, o que influenciou negativamente na reprodutibilidade de resultados.

- Verificou-se que as literaturas existentes (GERMAN, 1990) **não** apresentam composições para baixa pressão, e sim para o processo de alta pressão.

- O reômetro de torque, tipo Brookfield aquecido pelo sistema de resistência elétrica (termocel), apresentou maior consistência em medidas, em relação aos outros reômetros, o que pode ser visto pela pouca, ou nenhuma perturbação nas curvas. As distâncias entre as medidas estão bem distribuídas, o que é um indício de que a melhor composição, realmente se localiza entre os lotes 2 e 3. Neste equipamento, os experimentos puderam ser acompanhados através de observação direta, no decorrer dos ensaios, o que os outros reômetros não permitem.

- A correlação entre as medidas dos reômetros capilar, HAAKE e de torque (termocel) não é possível, devido a possuírem histórias diferentes, o que está relacionado com suas partes mecânicas, elétrica e eletrônicas, permitindo algumas vezes, que suas medidas sejam próximas, porém nunca iguais.

- O comportamento reológico das massas, mostraram que a composição ideal tendem para uma curva (viscosidade versus taxa de cisalhamento) do tipo hipérbole equilátera.

- Para o sistema de ligantes aqui utilizado, a quantidade ótima de polímeros se situa na faixa entre 10 e 20 % do total dos ligantes, o que denota que o processo MPI a baixa pressão, tem alta dependência das ceras.

5.3 Quanto ao sistema heterogêneo constituido de pós finos atomizados a gás (inferior a 25 μm).

- É recomendado, antes de misturar os pós finos com ligantes orgâncios, um aquecimento dos mesmos por 4 horas a 120 °C, o que pode levar o teor de umidade para ordem de 10^{-2} %. Isto pode contribuir, para as análises de densidade picnométrica e para a provável redução de ligações secundárias, as quais pode afetar a parte mais crítica do processo que é a extração do ligante.

- A alumina mostrou-se muito eficiente na redução do tempo, na etapa de extração de ligante, e também na manutenção da forma até sinterização.

- A correção de comportamento para o pseudoplástico, pode ser acompanhado de forma dinâmica durante o processo, fazendo-se simples medidas de densidades. Heterogeneidades da massa durante a injeção, podem ser verificadas através de descontinuidades na análise reológica.

- A moldagem por injeção a baixas pressões, apresenta-se como um processo praticamente isento de perdas, pois as peças a verde, podem ser reaproveitadas através de correções de massa e reinjetadas. Isso vai refletir num custo muito baixo do processo .

- A injeção a baixa pressão, apresenta condições de trabalho muito estreita em relação a temperatura, pressão de injeção e composição dos ligantes, mas os custos compensam tais dificuldades.

- Nos testes preliminares, embora o heptano tenha se mostrado eficiente na retirada via termo-química, devido ao caráter polar,

foi escolhida a retirada via térmica, assistida por capilaridade por questões ambientais.

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP - IPEN

5.4 Sistemas heterogêneos constituídos de pós grosseiros (abaixo de 45 μm) atomizados a gás e a água.

- A massa constituída de partículas atomizadas a água, apresentou maior dificuldade de homogeneização da mistura metal-polímero. Mesmo utilizando uma alta fração volumétrica de polímeros, a fim de reduzir os efeitos de sua geometria, que leva ao aumento da viscosidade, não houve possibilidade de injeção.

- Apesar dos pós atomizados a gás terem partículas acima de 25 μm, a contribuição da geometria (tendendo a esférica) superou as desvantagens representadas pela sua distribuição estreita e monomodal. A predominância de ceras, em relação ao polietileno, mostrou-se um fator decisivo no tocante a injetabilidade da massa.

- O resultados obtidos pelo analisador Fisher, para pós abaixo de 45 μm, atomizados a gás, assim como os pós finos, também apresentaram uma boa correlação, com os resultados obtidos por BET, através do uso da equação (1). Isto torna o analisador Fisher, um importante instrumento de análise de controle de processo, devido o curto tempo de análise, e o baixo custo quando comparado ao método BET.

- Para a análise da distribuição do tamanho de partículas de pós de aços inoxidáveis AISI 316, por difração de luz LASER, o poliacrilato de sódio mostrou-se ser um eficiente agente dispersante, mesmo para os pós grosseiros.

- A obtenção de peças mostra a viabilidade do uso de pós

grosseiros. Apesar de exibir uma baixa densidade, é possível sua utilização em ambientes onde tal condição não seja um fator determinante.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGARWALA, M. K.; PATTERSON, B.R. Rheological behaviour of powder injection molding model slurries. **Journal of Rheology**, v.36, n.2, 1992, p. 319-334.

ANGERMANN, H.H.; YANG, F.K.; VAN DER BIEST, O. Removal of low molecular weight components during thermal debinding of powder compacts. **Journal of Materials Science**, v.27, 1992, p. 2534-2538

ANWAR, M. Y.; MESSER, P. F.; ELLIS, B.; DAVIES, H. A., Injection moulding of 316L stainless steel powder using novel binder system, **Powder Metallurgy**, EPMA, 1995, v.40, n.13, p.171.

ASTM-B214 – Standart test method for sieve analysis of granular metal powders. *American Society for Testing and Materials*, 1992

ASTM-B330 – Average particle size of powders of refratary metals and their compounds by the Fisher Sub-Sieve Sizer. *American Society for Testing and Materials*, 1982.

ASTM-B527 – Standart test method for tap density of powders of refractory metals and compounds by tap-pak volumeter. *American Society for Testing and Materials*, 1991.

ASTM-B417 – Standart test method for apparent density of non-free-flowing metal powders. *American Society for Testing and Materials*, 1989.

ASTM-B215 – Standart method of sampling finished lots of metal powders. *American Society for Testing and Materials*, 1960.

BANKOVIC, D. R. AND GERMAN, R. M., Optimization of debinding cycles in powder injection molding. ADVANCES IN POWDER METALLURGY, MPIF, APMI, 1990, v.3, p.415-420.

BANKOVIC, D. R. AND GERMAN, R. M. Carbon control during powder injection molding processing, ADVANCES IN POWDER METALLURGY, MPIF, APMI, v.2, 1991, p.195-199.

BERGSTRÖM, L.; PUGH, R. J. Surface and colloid chemistry in AVANCED CERAMICS PROCESSING, N.Y, 1994, p.193-244.

BIANCANIELLO, F. S.; CONWAY, J. J.; ESPINA, P. I.; MATTINGLY, G. E.; RIDDER, S. D., Particle size measurement of inert-gas-atomized powder, **Materials Science and Engineering**, v.24, 1990, p.9-14.

BIRD, B. R.; ARMSTRONG, R. C.; HASSAGER, O. Dinamics of Polymeric Liquids, v.1, 2°ed. , New York: **A Wiley – Interscience Publication**, 1987, 498p.

BLOEMACHER, M.; WEINAND, D. CATAMOLD™ - A New Direction for Powder Injection Molding. **Journal of Materials Processing Technology**. v.63, 1997. 918—22.

BRETAS, R. E. S.; D'AVILA, M. A., **Reologia de Polímeros Fundidos**, São Carlos: EDUFSCAR, 2000, 196p.

CAI, L. AND GERMAN, R. M. Powder injection molding using water-atomized 316L stainless steel. **The International Journal of Powder Metallurgy**, v.31, n.3, 1995. p.257—64.

CAO, M.Y.; RHEE, B.°; CHUNG, C.I. Usefulness of the viscosity measurement of feedstock in powder injection molding, **in Advances in Powder Metallurgy**, MPIF, 1991, pp.59-73.

CHUNG, C.I.; CAO, M.Y.; KUPPERBLATT, G.B.; RHEE, B.° A new binder system for powder injection molding, in Advances in Powder Metallurgy, MPIF, v.3, 1990, pp. 193-211.

COHRT, H. Monitoring into the future with MIM. Materials World, 1999, pp. 201-213.

EDIRISINGHE, M.J.; EVANS,J.R.G. Review: fabrication of engineering ceramics by injection moulding, I Materials Selection, **Int. J. High Technology Ceramics**, v.2, 1986, p.1-31.

EIRICH, F. R. *Rheology, Theory and Applications*. Academic Press, New York,

ERICKSON, A. R. AND AMAYA, H. E. Recent development in injection molding of p/m parts. In: International Conference – **Materials by Powder Technology** (1993: Dresden). Anais. Dresden : Oberursel,1993, p.145-155.

ERICKSON, A. & WIECH, R. Injection Molding. **Metals Handbook**, v.7, 1987.

FORTULAN, C. A. Desempenho das cerâmicas estruturais associado aos métodos de conformação por injeção, prensagem isostática e projetos de equipamentos e moldes, tese de doutorado, 1997.

FREDRICKSON, A. G. ***Principles and Applications of Rheology.*** Prentice Hall, London, 1964.

GERMAN, R.M. Theory of themal debinding, International Journal of Powder Metallurgy, n. 4, v. 23, 1987, p.237-245.

GERMAN, R. M. ***Powder injection molding.*** Metals Industries Federation, Princeton, New Jersey, 1990.

GERMAN, R. M. ***Powder metallurgy science.*** Metals Industries Federation, Princeton, New Jersey, 1994.

GERMAN R. M. AND. BOSE A. Injection Molding of Metals and Ceramics. Metal Powder Industries Federation, Princeton, N. J., 1997.

GERMAN, R. M. & BULGER, M. Densification by Sintering of Bimodal Particle Size Distribuitions. **The Int. J. Powder Metallurgy**, v.28, n.3, 1992, p.301-311.

GONÇALVES, A. C.; PURQUÉRIO, B. M. Injeção de pós metálicos. **Metalurgia & Materiais**, vol. 52, n. 449, 1996, p. 30-7.

GRAF, W.; KRÄMER, H.J.; PÖTSCHKE,J. AND WEIGLIN, W. , The Production and processing of high-quality powder metallurgy materials, **Powder Metallurgy International**, v.23, n,4, 1991, p.246-252.

HARTWIG, T.; VELTL, G.; PETZOLDT, F.; KUNZE, H.; SCHOLL, R. AND KIEBACK, B. Powders for metal injection molding, **J. European Ceramic Society**, v.18, 1998, p.1211—16.

HENS, K. AND LEE, D. Injection Molding of Powders Into Complex Shapes. Advances in Powder Metallurgy. Proceedings of Powder Metallurgy Conference and Exhibition 1990, **Ceramics Bulletin**, vol.68, n.10, 1989, p.1796-1802.

HENS, K.F.; LEE, D.; GERMAN, R.M. Processing conditions and tooling for powder injection molding. **The International Journal of Powder Metallurgy**. v.27, n.2, 1991, pp. 141—53.

HOLME, J. D. Powder injection moulding: still waiting in the wings. **Materials World**, October, 1993. p. 552—4.

HONEYCOMBE, R.W.K. , Aços: Microestrutura e Propriedades, 2ª ed. Portugal: Porto, **Imprensa Portuguêsa**, 1985, p348.

HSU, K.C. AND LO;G..M. – Effect of binder on rheology of iron powder injection molding feedstocks: experimental design, **Powder Metallurgy**, 1996, v. 39, n.4, p.286-289.

HWANG, K.S. AND HSIEH, Y.M., Comparative study of pore structure evolution during solvent and thermal debinding of powder injection molded parts, **Metallurgical and Materials Transactions** A, 1996, v.27, p.245-246.

JAPKA, J.E. Iron powder for metal injection molding, **Intenational Journal of Powder Metallurgy**, v.27,n.2, 1991, p.107-114.

JOHNSON, P. K. P/M Applications diversifying into new markets. Int. J. Powder Metall., vol. 28, n.3, 1992, p.233-41.

JOHNSON, P. K. P/M Technology Trends 1997. **The International Journal of Powder Meallurgy**. v.33, n.3, 1997, p. 13—19.

KARANDIKAR, D. A.; RAMAKRISHNAN,P. Injection moulding of P/M structural steels powder metallurgy and related high temperature materials. **Fourth International Conference on Powder Metallurgy na related High Temperature Materials**. Bombay. Anais, p.171-178,1987.

LANTERI, B , BURLET, H , POITOU, A , CAMPION, I Rheological behaviour of a polymer-ceramic blend used for injection molding Journal of materials science, v 31, 1996, p 1751-1760

LASKOWSKI, J S AND PUGH, R J Dispersions stability and dispersing agents In Laskowski, J S and Ralston, J Eds *Colloid Chemistry in Mineral Processing*, vol 12, Developments in Mineral Processing, Elsevier, 1992 p 115-77

LAWLEY, A *Atomization the production of metal powders* Princeton, New Jersey, USA Metal Powder Industries Federation, 1992 (Monographs in P/M series, ISSN 1061-6071, n 1) ISBN 1-878954-15-6

MACKOSKO, C Rheology principles measurements and applications 1 ed [S L] VCH publishers Inc , 1994

MAJEWSKA-GLABUS, I , ZHUANG, L , VETTER, R , DUSZCZYK, J Thermal debinding of Fe_3Al-X metal powder compacts **Journal of Material Science**, v 30, 1995, 6209—17

MANGELS, J A Low-pressure injection moulding **American Ceramic Society Bulletin**, v 73, n 5, p 37—41, 1994

MANRICH, S & PESSAN, L A - Reologia conceitos básicos Apostila didatica São Carlos, Gráfica da UFSCar, 1987

MARTYN, M. The pressure's off for better PIM. **Materials World**, February, 1999. p. 72—5.

M&M-Editorial, Moldagem por injeção de pós, novidade Brasileira, **M&M Metalurgia & Materiais**, vol. 53, n. 461, p. 18-9, 1997.

MUTSUDDY, B.C. Equipament selection for injection molding. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 68, n.10, 1989, p. 1796-1802.

NYLUND, A.; TUNBERG, T.; BERTILSSON,H.; CARLSTROM, E. & OLEFJORD, I. Injection Molding of Gas and Water-Atomized Stainless Steel Powders. **Int. J. Powder Metallurgy**, vol.31, n.4, 1995, p.365—73.

RABIN, B.H. SMOLIK, G.R. AND KORTH, G.E. Characterization of entrapped gases in rapidly solidified powders, **Materials Science and Engineering**, v. A I 24, 1990, p.1-7.

RAMAN, M. J.; SLIKE, I. W.; GERMAN, R.M. Experimental evaluation of the mixing process for the preparation of feedstock for powder injection molding. Cermic Engeneering Science Procedure, v.14, n.11-12, 1993, p.166-186.

REI, M. **Estudo de Propriedades de Cargas Moldáveis por Injeção de Pós de Aço Inoxidável 316-L**. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1999.

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP IPEN

ROMÁN, J. M. R.; TORRALBA, J. M.; CAMBRONERO, L. E. G.; VELASCO, F. AND PRIETO, J. M. R. Mechanical Behaviour and Optimizing Process of Metal Injection Moulding High Speed Steel AISI M2. **Advances in Powder Metallurgy**, v.19, 1996, p.109-114.

ROSNER, M. J.; ZHENG, X.; KOJIMA, M. A note on the rheology of powder injection molding compounds. In: POWDER INJECTION MOLDING SYMPOSIUM, São Francisco, 1992, p. 451-470.

ROUQUEROL, J.; AVNIR, D.; FAIRBRIDGE, C.W.; EVERET, D.H.; HAYNES, J.H.; PERNICONE, N.; RAMSAY, J.D.F.; SING, K.S.W. AND UNGER, K.K. Recommendations for the characterization of porous solids, **Pure and Appl. Chem.** (IUPAC), V.66, n.8 p.1739-1758, 1994.

RUSSEL, W.B.; SAVILLE, D.A AND SCHOWALTER, R.W., Colloidal Dispersions. Cambridge Univeristy Press, 1989, 325p.

SAVAGE, S. J. & GRINDER, O. Ultrafine Powder Production Methods: An Overview. Advances In Powder Metallurgy, v.7, 1992, p.1-17.

SCHLIEPER, G.; ARNHOLD, V.; PISCHANG, K. & FRIEDRICH, E. Processing of high Speed Steel Powders for Metal Injection Molding. Advances in Powder Metallurgy, v.7, 1992, p.359-68.

SCHWARTZWALDER, K.- Injection molding of ceramic materials, **Ceramic Bulletin**, 1994, vol.28,p459-461.

SHUKLA, V.N AND HILL, D.C Binder evolution from powder compacts: thermal profile for injection molded articles, **Journal American Ceramic Society**, n. 10, v.72, 1989, p. 1797-1803.

SING, K.S.W.; EVERETT, D.H.; HAUL, R.A.W.; MOSCOU, L. PIEROTTI, R.A.; ROUQUÉROL, J. AND SIEMIENIEWSKA, T. , Reporting physisorption data for gas/solid systems, **Pure and Appl. Chem.**(IUPAC), v.57, n.4, 1985, p.603-619.

STREICHER, E RENOWDEN, M AND GERMAN, R M Atmosphere role in thermal processing of injection molded steel. ADVANCES IN POWDER METALLURGY, MPIF, APMI, v.2, 1991, p. 141-144.

TANNER, R. I. *Engineering Rheology*. Clarendon Press, London, 1988.

THÜMMLER, F. & OBERACKER R , *An Introduction to Powder Metallurgy*. The Institute of Materials, London, 1993. p. 140-50.

VETTER, R.; SANDERS, J.M.; MAJEWSKA-GLABUS, I.; ZHUANG, L.Z.; DUSZCZYK, J. Wick-Debinding in Powder Injection Molding. **The International Journal of Powder Metallurgy**. v.30, n.1, 1994, pp. 115—24.

VINOGRADOV, G. V. & MALKIN, H S. *Rheology of Polymers*. Mir Publ., Moscow, 1980.

WALTERS, K. – Rheometry: industrial applications. New York: Reseach Studies Press, 1980, p.209-280.

WARREN,J. AND GERMAN, R.M. The effect of powder characteristics on binder incorporation for injection molding feedstock, **Proceedings of the International Powder Metallurgy Conference**, v. 18, 1988, p.391-401.

WEINER, B.B.; FAIRHUST, D.; MACFADYEN, P. & TSCHARNUTER W. W. Zeta Potencial: a new approach. Brookhaven Instruments Corporation, Holtsville, USA. In: Potencial zeta - conceito, aplicações e medição: técnicas de análise de tamanho de partículas, curso ministrado no IPEN-São Paulo,1999.

WEST, R. A. **Solid State Chemistry and its Applications** (1984) John Wiley & Sons Ltd., Reprinted (Sept. 1990). Chapter 4 (102—113)

WREGE, P. A.; PURQUÉRIO, B. M.; & FORTULAN, C. A. Projeto de Moldes para Injeção de Massas Cerâmicas. 38° CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 1994, p. 1191-1196.

ZHANG, H.; GERMAN, R.M.; BOSE, A. Wick debinding distortion of injection molded powder compacts. International Journal of Powder Metallurgy, n.3, v.26, 1990, p.217-230.

ZAMPIERON, J. V.; SOARES, J. P.; MATHIAS, F; ROSSI, J. L.; AMBROZIO FILHO, F. Low pressure powder injection moulding of stainless steel powders. **Key Materials Engineering**, v. 187, 1999a, p.273.

ZAMPIERON, J. V.; COELHO, R. E.; ROSSI, J. L.; AMBROZIO FILHO, F. An evaluation of metal powder and polymer mixture used for low pressure injection moulding. **Acta Microscopica**, vol. 8, Suppplement A, October 1999b p. 265-6.

ZAMPIERON, J. V.; RODRIGUES, D.; ROSSI, J. L. & AMBROZIO FILHO, F. – Characterisation of Water and Gas Atomised Stainless Steel Powders For Injection Moulding. **P/M Science and Technology Briefs**, vol. 3, n.1, 2001, pp. 14-17.

SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

1- Composição de cargas utilizando polímeros apolares

2- Comparação da etapa de retirada de ligantes entre as vias termo-químicas, térmica e assistida por alumina

3- Avaliação de mercado em relação ao processo de moldagem de pós por injeção a baixa pressão.

4- Estudo do processo de moldagem de pós a baixa pressão utilizando geometrias complexas

5- Estudo da ação de diferentes ligantes na etapa de retirada de ligantes

© COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP IPEN

M22311

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 - Cidade Universitária - CEP 05508-000
Fone (0XX11) 3816-9000 - Fax (0XX11) 3812-3546
SÃO PAULO - São Paulo
Http://www.ipen.br

O Ipen é uma autarquia vinculada à Secretaria de Ciência, Tecnologia e Desenvolvimento Econômico do Estado de São Paulo, gerida tecnica, administrativa e financeiramente pela Comissão Nacional de Energia Nuclear e associada à Universidade de São Paulo para fins de ensino de Pós-Graduação.