

DOUGLAS MAYER

**USO DA TÉCNICA DE CO-INJEÇÃO PARA FABRICAÇÃO DE
COMPONENTES MULTIFUNCIONAIS**

**FLORIANÓPOLIS – SC
2008**

DOUGLAS MAYER

**USO DA TÉCNICA DE CO-INJEÇÃO PARA FABRICAÇÃO DE
COMPONENTES MULTIFUNCIONAIS**

Dissertação submetida ao Programa de Pós Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina para obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência de Materiais.

Área: Moldagem de Pós por Injeção
Orientador: Dr. Paulo A. P. Wendhausen
Co-orientador: Dr. Thomas Hartwig

**FLORIANÓPOLIS – SC
2008**

DOUGLAS MAYER

**USO DA TÉCNICA DE CO-INJEÇÃO PARA FABRICAÇÃO DE
COMPONENTES MULTIFUNCIONAIS**

Esta dissertação foi julgada apropriada para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais. Aprovada pelo programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina, em sua versão final.

Florianópolis, Novembro de 2008.

Prof. Paulo A. P. Wendhausen, Dr. Ing
Orientador – EMC/UFSC

Prof. Carlos Augusto Silva de Oliveira, Dr. Sc.
Coordenador PGMat – UFSC

Banca Examinadora

Prof. Aloísio Nelmo Klein, Dr. Ing
Presidente – EMC/UFSC

Prof. Márcio Celso Fredel, Dr. Ing
Membro – EMC/UFSC

Prof. Guilherme Mariz de Oliveira Barra, Dr. Eng
Membro – EMC/UFSC

AGRADECIMENTOS

Eu gostaria de agradecer ao Instituto Fraunhofer-IFAM (*Fraunhofer-Institut für Fertigungstechnik und Angewandte Materialforschung*) por todo o suporte e infraestrutura disponibilizados para a realização deste trabalho.

Ao Orientador Prof. Dr Paulo A. P. Wendhausen, por acreditar no meu potencial e tornar possível o desenvolvimento deste projeto em cooperação com o instituto Fraunhofer IFAM.

Ao Co-orientador deste trabalho Dr. Thomas Hartwig, pela atenção e conhecimento compartilhado durante todas as discussões.

Ao Dipl-Ing Andreas Baumann, IKTS Fraunhofer Dresden, parceiro nesta pesquisa, contribuindo fortemente para o sucesso desta investigação através de discussões e compartilhamento de materiais e informações.

A Sra. Dagmar Fischer, por todo o suporte dado em todas as questões burocráticas, viabilização de vistos de trabalho e adaptação à rotina do Instituto.

A todos os colegas alemães que sempre foram muito receptivos e a todos os brasileiros por todos os momentos compartilhados.

A minha família e noiva, meus melhores amigos, por todo o apoio e suporte.

Eu gostaria de expressar a minha gratidão a todas as pessoas que de alguma maneira contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

O tema desta investigação é baseado na produção e caracterização de componentes através da técnica de co-moldagem de pós por injeção de dois componentes (2C-PIM). A técnica 2C-PIM nasceu através da junção de duas técnicas estabelecidas, a co-injeção de polímeros e a moldagem de pós por injeção. Esta permite a manufatura de componentes compostos de diferentes materiais em diferentes regiões do mesmo, possibilitando assim diferentes propriedades em um mesmo componente, ou multifuncionalidade. Pesquisas anteriores caracterizaram este tipo de junção através do estudo da interface gerada entre ambos os materiais. Este estudo foi realizado via técnicas de microscopia eletrônica de varredura MEV. Ficou comprovado que é possível a união de dois materiais, sem a presença de defeitos macroscópicos, por interdifusão no estado sólido utilizando-se a técnica de co-injeção. Por conseguinte um dos objetivos deste estudo foi caracterizar mecanicamente o uso da técnica 2C-PIM na produção de componentes multifuncionais através de junções bi-metálicas, bem como no estudo de junções entre materiais metálicos e cerâmicos. Os pós de aços inoxidáveis (17-4PH martensítico) e (316L austenítico) juntamente com a liga (FeSi_3 magnético mole) adquiridos em diferentes fabricantes, foram os materiais utilizados para o estudo das junções bi-metálicas. Objetivando compreender melhor este tipo de junção e seus mecanismos, variaram-se os parâmetros de injeção, considerados de maior influência, tais como velocidade de injeção, pressão de empacotamento e o resfriamento entre ambas as injeções. Os corpos de prova produzidos para o estudo das junções bi-metálicas foram caracterizados por análises térmicas, ensaios de tração e microscopias óptica e eletrônica. Para o estudo das junções metal-cerâmica, zircônia politetragonal estabilizada por 3 mols de Ítria, fornecido pela empresa TOSOH, foi o material cerâmico selecionado. Ao material cerâmico foram unidas ligas 420, 430 e 17-4PH em granulometrias diferentes. No estudo das junções metal-cerâmica foram ainda utilizados dois sistemas ligantes diferentes, um a base de poliamida e outro a base cera de parafina. A fim de aumentar a coesão das junções metalo-cerâmicas, titânio elementar foi adicionado a uma massa de injeção metálica específica. O papel do titânio é reduzir o ângulo de contato entre as partículas dos materiais diferentes promovendo maior molhabilidade entre os

mesmos. As peças manufaturadas para o estudo destas junções foram também caracterizadas por meio de análises térmicas, microscopia óptica, termografia de infravermelho, tomografia computadorizada, caracterização química via espectro de energia dispersiva de raios X, e ensaios de tração. Através dos resultados obtidos via o estudo das junções bi-metálicas foi possível verificar que variações individuais nos parâmetros de injeção não acarretam mudanças significativas. Entretanto, foi constatado que as junções obtiveram sucesso segundo resultados mecânicos. Com relação aos resultados obtidos através do estudo das junções metalo-cerâmicas foi possível averiguar que as peças manufaturadas com o ligante à base de parafina não alcançaram resistência mecânica a verde suficiente para o manuseio, comprometendo a seqüência do processamento.

Palavras Chave: 2C-PIM, co-injeção, interdifusão, resultados de propriedades mecânicas.

ABSTRACT

The subject of this research is based on the production and characterization of samples by the technology of two components powder injection molding 2C-PIM. This technology arose by the mixing of two well stabilised techniques, the polymers co-injection molding and the powder injection molding technique. Furthermore, the 2C-PIM technology allows the manufactory of components with two different materials at the same part. This, provide different properties at the same component, in other words multi-functionality. Previous research, characterized this kind of assembly by the study of the interface between both materials. The micro-structural investigation has proven, by means of SEM analyses, the technical feasibility regarding the connection of two different materials by diffusion. Nevertheless, one role of this project is characterizing mechanically these kinds of assemblies, by 2C-PIM, through bi-metals joints, as well as through the study of connections between metals and ceramic materials. To start the study of bi-metals assemblies the stainless steel (17-4PH martensitic), (316L austenitic) and the alloy (FeSi3 soft magnetic) were chosen and acquired from different suppliers. In order to get better understanding of these kind of joints and its mechanisms, it were varied some injection parameters, those one assume as the most important, those like injection speed, packing pressure, cooling between injections as well as evacuation between injections. The tensile test specimens, produced for the study of bi-metal assemblies were characterized by thermal analyses, tensile test end microscopy optical and electronic. To the metal ceramic assemblies study Yttrium-stabilized polycrystalline tetragonal zirconia supplied by TOSOH was the ceramic material selected. In order to create assemblies between metal and ceramics 430, 420 and 17-4PH with different particles sizes were elected. At this study section two binders system were applied, one based on paraffin wax and a second one base in Polyamide. Intending to make the connection between both materials stronger, titanium was added to a specific feedstock. The titanium role is decrease the contact angle between the different materials particles providing wet ability. The samples manufactured for this part of the investigation, metal-ceramic assemblies, were characterized also by means of thermal analyses, optical microscopy, infrared thermograph, computer tomography, chemical analyses by energy dispersive x ray and tensile test. Through

the results obtained by the study of bi-metals joints was possible to verify that single variations at the injection parameters did not bring significant changes. However, it becomes clear that these bi-metal assemblies were successful regarding mechanical results. Regarding the results obtained through the investigation about the metal-ceramic assemblies it was possible to verify that the samples manufactured via binder system based in paraffin wax did not reached green mechanical strength enough, to be handled. This behaviour was crucial to the following processing. Nevertheless, the samples produced via binder system based in Polyamide presented excellent connection and visual aspect.

Key Words: *2C-PIM, wettability, co-injection, interdifusion, tensile test, mechanical properties.*

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Fluxograma do processo de moldagem por injeção [6].....	21
Figura 2: Injetora de duas unidades empregada no processo de moldagem por injeção de dois componentes [10].....	22
Figura 3: Engrenagem automotiva fabricada através da junção (Zircônia/17-7PH). Sistema ligante a base de poliamida. Componente parte do projeto CarCim. a) componente sinterizado; b) componente a verde.	24
Figura 4: Ângulo de contato. a) não ocorre molhamento; b) ocorre molhamento [46].	30
Figura 5: Representação esquemática das imperfeições normalmente encontradas nas interfaces metal-cerâmica, obtidas por difusão [61].	35
Figura 6: Tensão residual em junções retangulares; a) Junção livre de tensão na temperatura de união; b) tensões desenvolvidas durante o resfriamento [62]. ..	36
Figura 7: Distribuição de tensões σ_1 e σ_2 em amostras de junções Si_3N_4 – SM50 [64]	37
Figura 8: Técnica de “gradiente α ” utilizada para reduzir as diferenças entre os coeficientes de expansão térmica entre os metais e cerâmicas [47]	38
Figura 9: Distribuição típica de Weibull [27].	40
Figura 10: Curva de Weibull plotada a partir de dados experimentais [27].	41
Figura 11: Formato da curva de Weibull comumente utilizado para apresentar a probabilidade de falha dos dados obtidos a partir de materiais cerâmicos [27].	42
Figura 12: Misturadores: a) T300 A Brabender; b) Rolos cisalhantes BSW 135 Bellaform [29].	48
Figura 13: a) Cpt sinterizados produzidos através do estudo das junções bi-metálicas com 1mm^2 de seção transversal por cerca de 30 cm de comprimento total; b) Cpt a verde produzidos através do estudo das junções metal-cerâmica, (branco zircônia-cinza metal).	53
Figura 14: Representação esquemática de um ciclo de injeção (A. Baumann, modificada).	53
Figura 15: Injetora de bancada HEK utilizada na produção de corpos de prova no formato de pastilhas e discos.....	54

Figura 16: Corpos de prova produzidos via injetora de bancada HEK.	55
Figura 17: Cpt sinterizados, combinação (G/A3) produzidos a base do sistema ligante IMETA. (parte clara metal, parte escura cerâmica)	57
Figura 18: Disposição dos Cpt nas garras do equipamento universal de tração utilizado na caracterização mecânica das junções bimetálicas e metal-cerâmica.	57
Figura 19: Micrografia de uma interface (G/F1) baseada no sistema ligante B1, e manufaturada via injetora de bancada HEK	60
Figura 20: Micrografia de uma interface (G/E2) baseada no sistema ligante B1 e manufaturada via injetora de bancada HEK	60
Figura 21: Dilatometria realizada em peças produzidas via misturas CATAMOLD. Ciclos sob hidrogênio a uma taxa de 10K/mim e uma temperatura máxima de 1380°C com patamar a temperatura máxima de 1h [32].....	60
Figura 22: Comportamento apresentado durante a etapa de sinterização pelas peças produzidas a partir de misturas utilizando o sistema ligante à base de poliamida, utilizados no estudo das junções metal-cerâmica [17].....	61
Figura 23: Tensões de resistência máxima, encontradas para as variações aplicadas aos parâmetros de injeção utilizados na produção de corpos de prova de tração a partir da mistura (A2).	62
Figura 24: Elongações máximas, encontradas para as variações aplicadas aos parâmetros de injeção utilizados na produção de corpos de prova de tração, a partir da mistura (A2).	63
Figura 25: Tensões de resistência máxima, encontradas para as variações aplicadas aos parâmetros de injeção utilizados na produção de corpos de prova de tração a partir da junção (A3/B2).	64
Figura 26: Elongações máximas, encontradas para as variações aplicadas aos parâmetros de injeção utilizados na produção de corpos de prova de tração a partir da junção (A3/B2).	65
Figura 27: Tensões de resistência máxima, encontradas para as variações aplicadas aos parâmetros de injeção utilizados na produção de corpos de prova de tração a partir das junções (A1/B1) e (B1/C1).	66

Figura 28: Elongações máximas, encontrada para as variações aplicadas aos parâmetros de injeção utilizados na produção de corpos de prova de tração a partir das junções (A1/B1) e (B1/C1)	66
Figura 29: Comparação entre as curvas de resultados mecânicos obtidos a partir de Cpt produzidos via junções (G/A3) padrão e (G/A3+2%D1)	68
Figura 30: Representação do comportamento da interface em junções metal-cerâmica [31 modificado].	69
Figura 31: Corpos de prova de tração metal-cerâmica produzidos a partir do sistema ligante a base de parafina B1 a) após extração química e; b) após sinterização.....	70
Figura 32: Pó segregado no bico de injeção durante a etapa de manufatura de misturas preliminares.....	71
Figura 33: Micrografia de uma interface (B1/C1) injetada via rota de injeção em paralelo. Lado esquerdo FeSi ₃ lado direito 316L.	71
Figura 34: a) Micrografia da interface da junção (A1/B1) ; b) Micrografia da interface da junção (B1/C1)	72
Figura 35: Micrografia de interface da (A3/B2) fabricado via rota de injeção seqüencial.....	72
Figura 36: Junção (A2/A2) , material único injetado via ambas as unidades injetoras.	72
Figura 37: Cpt (G/E2) . Misturas produzidas com o sistema ligante à base de parafina.	73
Figura 38: Cpt (G/E1) . Misturas produzidas com o sistema ligante à base de parafina.	73
Figura 39: Cpt de uma junção (G/E2+1%D1) . As misturas produzidas com o sistema ligante a base de parafina.....	74
Figura 40: Cpt de uma junção (G/F1) . As misturas produzidas com o sistema ligante a base de parafina.....	74
Figura 41: Divisão dos Cpt em zonas 1) Linha de solda; 2) Injetado verticalmente; 3) Injetado horizontalmente.....	75
Figura 42: Superfície de fratura da junção (A1/B2) via MEV. A foto a direita apresenta a superfície plana de fratura em maior magnificação.....	76

Figura 43: Influência da direção de tensão máxima (σ_{max}) na geometria dos alvéolos, gerada por coalescência de micro vazios. a) Sob tração uniaxial, alvéolos equiaxiais são formados em ambas as superfícies de fratura; b) Sob tensão de rasgamento alvéolos alongados formam superfícies de fraturas espelhadas [8].	77
Figura 44: Superfície de fratura de Cpt produzido mistura (A2) . Alvéolos alongados.	78
Figura 45: Alvéolos alongados sob tensão de rasgamento, fratura de rasgamento [8].	78
Figura 46: Superfície de fratura de corpo de prova produzido a partir da mistura (A2) , destacando o alinhamento dos alvéolos em função de uma fratura por rasgamento causada pelo desbalanceamento de cargas entre o Cpt e o equipamento.	79
Figura 47: Superfície de fratura de um Cpt produzido a partir da junção (A3/B2) . Fratura via coalescência de micro vazios.	79
Figura 48: Junção (A3/B2) alvéolos menores dentro de alvéolos de tamanho moderado além da presença de alvéolos em facetas transgranulares.	79
Figura 49: EDX via linha de varredura na interface de uma junção (G/E2) .	80
Figura 50: Análise pontual e quantitativa dos principais elementos de liga que se interdifundem a partir de uma interface metal-cerâmica, referente a junção (G/E2) .	81
Figura 51: Espectro de infra-vermelho de peças metal-cerâmica produzidos a partir da junção	82
Figura 52: As curvas presentes no gráfico apresentam a disparidade entre as temperaturas de cada material em um determinado ponto, durante o tempo total de resfriamento.	83
Figura 53: a) Imagem gerada via CT de um corpo de prova de tração não sinterizado. Junção (G/E2) produzida a partir do sistema ligante à base de parafina; b) sólido 3D gerado via CT [30].	84
Figura 54: Interface de peças bi-metálicas não sinterizadas, produzidas através de rotas de injeção a) seqüencial; b) simultânea [33].	86

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Comparação do processo de soldagem por interdifusão com outros processos de soldagem [53].	31
Tabela 2: Dados experimentais organizados para a configuração da curva de Weibull [27].	41
Tabela 3: Materiais utilizados na produção de junções bi-metálicas e seus respectivos fornecedores.	44
Tabela 4: Sistema ligante B1 à base de parafina desenvolvido pelo instituto Fraunhofer.	45
Tabela 5: Materiais utilizados no estudo das junções metal-cerâmica e seus respectivos fornecedores.	46
Tabela 6: Parâmetros de injeção variados para o estudo dos Cpt produzidos via mistura (A2).	50
Tabela 7: Parâmetros de injeção variados nos corpos de prova de tração produzidos através das misturas (A3) e (B2).	51
Tabela 8: Parâmetros de injeção variados nos corpos de prova de tração produzidos via misturas (A1), (B1) e (C1).	52
Tabela 9: Ciclos de sinterização aplicados às peças produzidas para o estudo das junções bi-metálicas.	56
Tabela 10: Ciclos de sinterização aplicados às peças produzidas para o estudo das junções metal-cerâmica.	56

SÍMBOLOS E UNIDADES

FSP	-	Fully Stabilised Zirconia (Zircônia Tetragonal Completamente Estabilizada)
PSZ	-	Partially Stabilized Zirconia (Zircônia Tetragonal Parcialmente Estabilizada)
TPZ	-	Polycrystalline Tetragonal Zirconia (Zircônia Tetragonal Policristalina)
IMETA	-	Empresa Fornecedora de misturas, pós metálicos e sistemas ligantes
Carpernter	-	Empresa Fornecedora de Pós
BASF	-	Empresa Fornecedora das misturas Catamold
IKTS	-	Institut für Keramische Technologien und Systeme (Instituto de tecnologia em cerâmica e Sistemas)
IFAM	-	Institut für Fertigungstechnik und Angewandte Materialforschung (Instituto de pesquisa em técnicas de manufatura e materiais avançados) Moldagem de Materiais, Materiais funcionais e Superfícies
MIM	-	Metal Injection Molding (Moldagem de metais por Injeção)
PIM	-	Powder Injection Molding (Moldagem de Pós por Injeção)
2C-PIM	-	Moldagem de Pós por Injeção de dois Componentes
TMR	-	Tensão Máxima de Resistência
HEK	-	Mini-Injetora Laboratorial de Bancada
EDX	-	Energy dispersive x-ray (Espectro de Energia Dispersiva de Raios X)
MEV	-	Microscopia Eletrônica de Varredura
MO	-	Microscopia Óptica
CT	-	Tomografia Computadorizada
IF	-	Método de Fratura por Indentação

MPa	-	Mega Pascal
AISI	-	American Iron and Steel Institute (Instituto Americano de Ferro e Aço)
B1	-	Sistema ligante à base de Parafina desenvolvido pelo Instituto Fraunhofer, IFAM
Peso (%)	-	Percentual em Peso
$\sigma_{\bar{u}}$	-	Tensão Residual
L	-	Comprimento
σ_{μ}	-	Threshold Stress (Tensão abaixo da qual a probabilidade de falha é igual a 0)
Hv	-	Dureza Vickers
KI_c	-	Tenacidade a Fratura
P	-	Força de Indentação
E	-	Módulo de Young
m	-	Modulo de Weibull
dV	-	Derivada do Volume
N	-	Número Total de Amostras
σ_0	-	Parâmetro de Normalização
S	-	Área sob tensão
F	-	Probabilidade de Falha
N	-	Valor de Resistência máxima de cada medida
TOSOH	-	Fornecedor do pó de zircônia politetragonal estabilizada por 3 mols de Ítria (TZ-3Y-E)
Cpt	-	Corpo de prova de Tração
PEBD	-	Polietileno de Baixa densidade.

SUMÁRIO

1 – INTRODUÇÃO	17
2 – OBJETIVOS	19
3 – REVISÃO DA LITERATURA	20
3.1 – MOLGADEM DE PÓS POR INJEÇÃO (PIM)	20
3.2 – MOLDAGEM DE PÓS POR INJEÇÃO DE DOIS COMPONENTES (2C-PIM)	21
3.3 – ZIRCÔNIA TETRAGONAL POLICRISTALINA ESTABILIZADA POR ITRIA	24
3.4 – PROCESSOS DE JUNÇÃO METAIS-CERÂMICAS.....	26
3.5 – JUNÇÕES MECÂNICAS	27
3.6 – JUNÇÕES DIRETAS	28
3.6 – JUNÇÕES INDIRETAS.....	28
3.7 – ESTABELECIMENTO DAS INTERFACES METAL-CERÂMICA.....	33
3.8 – A FORMAÇÃO DA INTERFACE METAL-CERÂMICA	33
3.9 – RESISTÊNCIA MECÂNICA DAS JUNÇÕES.....	35
3.10 – TENSÕES RESIDUAIS	36
3.11 – ESTATÍSTICA DE WEIBULL	39
4 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	44
4.1 – MATERIAIS	44
4.1.1 – Materiais utilizados no estudo das junções bi-metálicas.....	44
4.1.2 – Materiais utilizados no estudo das junções metal-cerâmica.....	46
4.2 – PREPARAÇÃO DAS MISTURAS	47
4.2.1 – Preparação das misturas utilizadas no estudo das junções bi-metálicas	47
4.2.2 – Preparação das misturas utilizadas no estudo das junções metal- cerâmica	47
4.2.3 – Misturadores	48
4.3 – PRODUÇÃO DAS AMOSTRAS.....	49

4.3.1 – Parâmetros de injeção variados nos corpos de prova de tração produzidos utilizando-se a mistura (A2)	49
4.3.2 – Parâmetros de injeção ajustados aos Cpt produzidos via misturas (A3) e (B2)	50
4.3.3 – Parâmetros de Injeção Variados nos Corpos de Prova de Tração Produzidos via misturas (A1), (B1) e (C1).....	51
4.3.4 – Parâmetros de Injeção Variados nos Corpos de Prova de Tração Produzidos via Junções Metal-Cerâmica	52
4.3.5 – A etapa de Moldagem por Injeção	52
4.3.6 – Extração Química via Solvente	55
4.3.7 – O Processo de Sinterização	55
4.4 – CARACTERIZAÇÃO.....	57
4.4.1 – Caracterização quanto às propriedades mecânicas	57
4.4.2 – Caracterização microestrutural	58
4.4.3 – Caracterização por análises térmicas	58
4.4.4 – Tomografia computadorizada aplicada às junções metal-cerâmica	58
4.4.5 – Termografia de Infravermelho aplicada a junções metal-cerâmica	59
5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	59
5.1 – CARACTERIZAÇÃO DA INTERFACE DE JUNÇÕES METAL-CERÂMICA.....	59
5.2 – ANÁLISE DILATOMETRICA.....	60
5.3 – CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA.....	62
5.3.1 – Resultados de tração obtidos a partir das peças produzidas via mistura (A2)	62
5.3.2 – Resultados de tração obtidos a partir de peças produzidas via misturas (A3) e (B2)	64
5.3.3 – Resultados de tração obtidos a partir de peças produzidas via misturas (A1), (B1) e (C1).....	65
5.3.4 – Estudo das propriedades mecânicas em Cpt produzidos via junções metal-cerâmica.....	67
5.4 – CARACTERIZAÇÃO MICROESTUTURAL.....	71
5.4.1 – Caracterização via microscopia óptica (MO) de junções bi-metálicas ..	71
5.4.3 – Caracterização das superfícies de fratura de Cpt bi-metálicos	74

5.4.4 – Caracterização por microscopia eletrônica de varredura (MEV) aplicada a superfícies de fratura de Cpt bi-metálicos	76
5.5 – ANÁLISE DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA VIA ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS X (EDX) APLICADA A JUNÇÕES META-CERÂMICA	80
5.6 – TERMOGRAFIA DE INFRAVERMELHO APLICADA AO ESTUDO DAS JUNÇÕES METAL-CERÂMICA.....	82
5.7 – TOMOGRAFIA COMPUTADORIZADA (CT) APLICADA AO ESTUDO DAS JUNÇÕES METAL-CERÂMICA.....	83
6 – CONCLUSÕES	85
6.1 – JUNÇÕES METAL-METAL.....	85
6.2 – JUNÇÕES METAL-CERÂMICA.....	87
7 – SUGESTOES PARA TRABALHOS FUTUROS	89
8 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	89
APÊNDICE I – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS LIGAS	98
APÊNDICE II – ESTRIAS	99
APÊNDICE III - DENSIDADES	101
ANEXO A – INDENTATION FRACTURE METHOD (MÉTODO DE INDENTAÇÃO POR FRATURA).....	102

1 – INTRODUÇÃO

Atualmente a crescente necessidade pela aplicação de materiais cerâmicos à projetos avançados de engenharia está intimamente relacionada ao sucesso obtido a partir da união entre duas cerâmicas ou entre um material cerâmico e um metálico. Estas uniões geram componentes multifuncionais capazes de viabilizar diferentes respostas em diferentes partes de uma mesma peça. Uma diversa gama de técnicas pode ser utilizada para a obtenção destes tipos de junções como: junção por difusão utilizando intercadas, brasagem, *glazing* (processo no qual se utiliza óxidos metálicos para união entre diferentes materiais, pela formação de compostos vítreos na interface) ou junção por compactação isostática a quente [46]. Uma junção adequada, depende dos materiais a serem unidos, do tipo de junção e das condições de processamento. Dentre os vários métodos de junção, a solda forte de metais (brasagem) é conhecida por proporcionar junções firmes entre cerâmicas e metais, com boas propriedades mecânicas. Todavia, citando um exemplo, as junções obtidas com latão geralmente não são resistentes à temperaturas que excedem 500°C por causa das temperaturas típicas de solda, limitada temperatura de fusão e resistência a oxidação das ligas de solda disponíveis [45].

O desenvolvimento de junções confiáveis entre metais e cerâmicas é condição essencial para a produção em larga escala de cerâmicas técnicas utilizadas em componentes estruturais para motores à combustão. Devido à grande diferença entre os coeficientes de expansão térmica CET metálicos e cerâmicos, altas taxas de tensão residual desenvolvem-se durante o resfriamento na área de junção. Quando um material dúctil é utilizado como material de brasagem, é comum o rompimento do material cerâmico durante ou após o resfriamento [15]. O desafio para a produção de junções entre metais e cerâmicas, para aplicações em altas temperaturas, é reduzir a tensão termicamente induzida na interface entre os dois materiais que é oriunda principalmente da diferença entre os coeficientes de expansão térmicos de cada material.

A junção por compactação uniaxial a quente, também viabilizada através do fenômeno de interdifusão no estado sólido requer a aplicação de carga à altas temperaturas. No caso da compactação isostática a quente a principal desvantagem

esta associada ao elevado custo. Estes requisitos, contudo, são alguns dos aspectos que limitam a geometria dos componentes produzidos pelo processo.

A moldagem de pós por injeção apresenta-se como uma técnica de processamento capaz de suprir a demanda por componentes multifuncionais. Através da junção de duas técnicas bem difundidas, a co-injeção, largamente utilizadas em polímeros, e a moldagem de pós por injeção PIM *Powder Injection Molding*, desenvolveu-se a moldagem de pós por injeção de dois componentes ou 2C-PIM *Two Components Powder Injection Molding* [2]. Esta técnica possibilita a produção de peças capazes de resistir a elevadas temperaturas de serviço bem como peças que apresentam maior resistência a ambientes quimicamente agressivos, em relação aos componentes unidos através do processo de brasagem.

Esta pesquisa tem como objetivo aprofundar-se no entendimento dos meios de acoplamento entre materiais via moldagem por injeção de dois componentes, através da variação de parâmetros do processo, estudo das interfaces e especialmente entre materiais metálicos e cerâmicos, conexões metal-cerâmica.

2 – OBJETIVOS

Geral

- Atestar a viabilidade de junções entre materiais, proporcionando um conjunto multifuncional, geradas por interdifusão no estado sólido, a partir da técnica de co-injeção.

Específicos

- Estudar e aperfeiçoar os resultados obtidos por (Hartwig 2007) com relação as propriedades mecânicas de tração em junções bi-metálicas.
- Estudar o comportamento das junções bi-metálicas com relação as variações nos parâmetros de injeção ajustados ao equipamento.
- Produzir e caracterizar mecanicamente junções entre materiais cerâmicos e metálicos.
- Aprovar a utilização dos materiais comerciais na utilização da técnica de co-moldagem por injeção de dois componentes.

3 – REVISÃO DA LITERATURA

3.1 – MOLGADEM DE PÓS POR INJEÇÃO (PIM)

Mesmo sendo um processo industrialmente estabelecido, a técnica de moldagem de pós por injeção é uma tecnologia relativamente nova e promissora para produção em massa de peças com geometria complexa. Através da técnica de moldagem de pós por injeção a produção de peças com geometria final foi estendida dos plásticos para uma vasta escala de materiais metálicos e cerâmicos obtidos na forma de pó, fator este que impacta em sua seleção para diversas aplicações. O processo combina a bem conhecida moldagem por injeção de polímeros e a metalurgia do pó tradicional, fazendo com que peças com alta complexidade possam ser moldadas como na moldagem por injeção tradicional, produzindo-se assim peças metálicas e cerâmicas com excelentes propriedades [4].

No processo PIM pós metálicos ou cerâmicos são misturados a ligantes orgânicos. Este processo ocorre auxiliado por calor, de maneira que particulado e sistema ligante formem uma **mistura** homogênea também conhecida por **feedstock**, capaz de fluir. As peças obtidas através da moldagem por injeção da mistura são denominadas peças a verde, ou seja, anteriores a etapa de sinterização. Após a etapa de injeção o sistema ligante começa a ser removido. Inicialmente em uma etapa química via imersão em solvente, os ligantes (polímeros como, por exemplo, parafina, PP, PEBD entre outros) os quais possuem a mesma polaridade do solvente, são dissolvidos fluindo para o exterior da peça. Posteriormente em uma etapa térmica, que em alguns casos ocorre no mesmo ciclo de sinterização, os ligantes que não foram extraídos durante a etapa química são então decompostos por redução com auxílio de temperatura e atmosferas específicas. Após a extração, a peça é sinterizada.

O processo de sinterização ocorre a aproximadamente 2/3 da temperatura de fusão do material onde a peça porosa alcança densidade acima de 90% da densidade teórica. Durante a sinterização as peças são submetidas a uma retração linear de cerca de 12% a 18% variando de acordo com as propriedades intrínsecas do material, geometria do particulado e quantidade de ligante. Propriedades mecânicas dependem primariamente da densidade obtida através da etapa de

sinterização e da microestrutura [5]. A peça sinterizada pode ser utilizada sem a necessidade de acabamento [1]. Dimensões e propriedades mecânicas das peças produzidas via PIM são influenciadas pelos parâmetros do processo de injeção, cinética de sinterização, morfologia do particulado e sistema ligante utilizado. A figura 1 apresenta um fluxograma do processo de moldagem de pós por injeção.

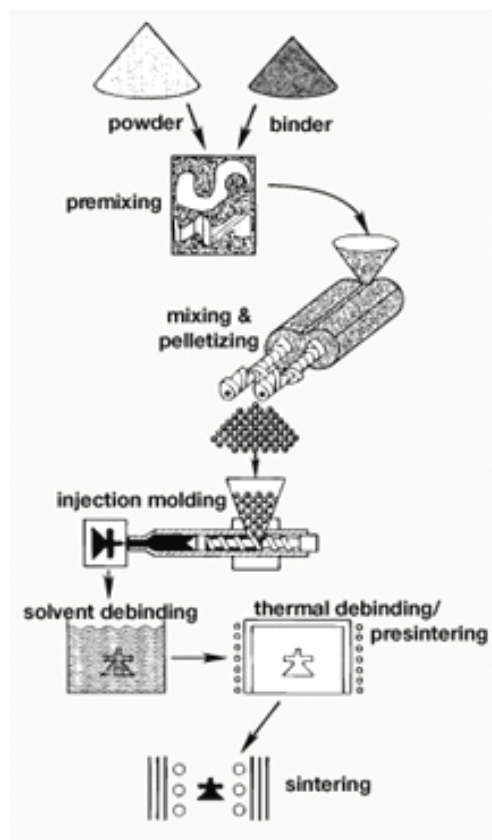


Figura 1: Fluxograma do processo de moldagem por injeção [6].

3.2 – MOLDAGEM DE PÓS POR INJEÇÃO DE DOIS COMPONENTES (2C-PIM)

Aplicações em moldagem de pós por injeção por um longo tempo foram restritas a materiais monolíticos como por exemplo aços baixa liga, aços inox, ligas de tungstênio, titânio ou ligas de expansão controlada como Kovar ou Invar. Após fabricação, as peças PIM são usualmente combinadas a outros componentes para formação de junções. Uma vez que a etapa de sinterização é baseada na difusão, um objetivo recente no aprimoramento da tecnologia PIM é o desenvolvimento de junções, utilizando então a etapa de sinterização para promover uma junção por

difusão entre dois materiais. Mais recentemente, este conceito evoluiu para a formação desta junção a verde diretamente na etapa de moldagem utilizando uma tecnologia denominada como Moldagem de Pós por Injeção de Dois Componentes ou 2C-PIM. Se duas misturas podem ser projetadas para co-sinterizar, uma injetora de duas unidades pode ser utilizada para a produção de junções durante a etapa de injeção. Esta tecnologia é a combinação de duas técnicas de processamento bem estabelecidas, a moldagem de pós por Injeção PIM e o processo de injeção de polímeros de duas cores. A figura 2 apresenta uma injetora de duas unidades utilizada no processo.



Figura 2: Injetora de duas unidades empregada no processo de moldagem por injeção de dois componentes [10].

As unidades podem ser conectadas por uma válvula posicionada antes dos bicos de injeção. Isto permite a injeção de duas misturas diferentes, simultaneamente ou em seqüência, através de uma única rota de injeção [7].

O objetivo é a geração de componentes com propriedades específicas em diferentes partes, desenvolvidos especificamente para uma larga escala de aplicações que incluem:

- Materiais ferro e para-magnéticos
- Resposta magnética e resistência à corrosão
- Porosidade controlada e alta condutividade térmica
- Alta inércia e alta Resistência mecânica
- Alta condutividade térmica e baixo coeficiente de expansão térmico
- Resistência ao desgaste e resistência mecânica
- Alto módulo de elasticidade e alta capacidade de amortecimento
- Resposta magnética e isolamento elétrico

As pesquisas sobre moldagem por injeção de dois componentes levam a concluir que o sucesso das junções está intimamente ligado às características de sinterização de cada material como taxa de retração, temperatura de sinterização, e retração final. O potencial para uma co-sinterização de sucesso pode ser previamente determinado via dilatométrica, na qual os parâmetros acima mencionados podem ser comparados e estudados, evitando o acúmulo de tensões residuais na interface e, conseqüentemente, o surgimento de trincas. Mudanças aplicáveis nos materiais ou processos como tamanho de partícula, percentual de ligante ou atmosfera de sinterização podem então ser manipulados para a fabricação e otimização de materiais multifuncionais [3].

A figura 3 apresenta uma das aplicações para a tecnologia 2C-PIM. O projeto responsável pelo desenvolvimento destes componentes chama-se CarCim e esta sendo realizado por um consórcio entre 14 instituições europeias entre elas o instituto Fraunhofer. Este projeto é intitulado “Integração entre dois componentes via moldagem por injeção de cerâmicas para a produção em larga escala de componentes cerâmicos avançados multifuncionais aplicados a indústria automotiva e ferroviária”

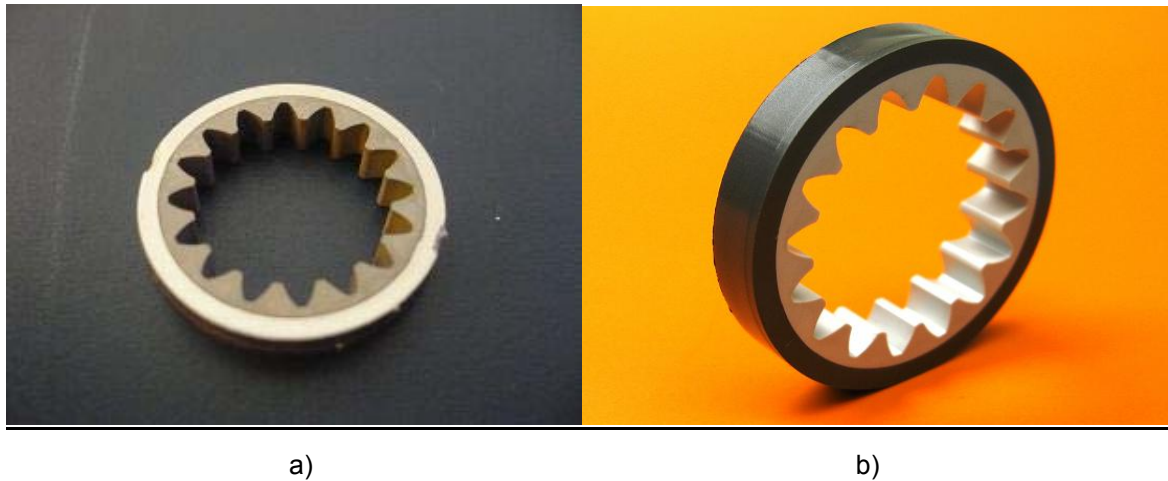


Figura 3: Engrenagem automotiva fabricada através da junção (**Zircônia/17-7PH**). Sistema ligante a base de poliamida. Componente parte do projeto CarCim. a) componente sinterizado; b) componente a verde.

Esta engrenagem consiste em um componente interno duro e resistente ao desgaste, o qual se refere aos dentes da engrenagem feitos de material cerâmico, e um componente externo de alta resistência mecânica e tenacidade, o qual refere-se a carcaça externa metálica. A aplicação dos materiais cerâmicos reduz o peso dos componentes e diminui o desgaste aumentando o tempo de vida dos mesmos entre 35 a 40%.

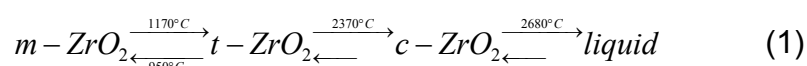
3.3 – ZIRCÔNIA TETRAGONAL POLICRISTALINA ESTABILIZADA POR ITRIA

O óxido de zircônio também conhecido por zircônia (ZrO_2) acumulou grande importância nos últimos anos devido às suas características:

- Resistência à fratura em função do fenômeno de tenacificação via transformação tetragonal monoclínica
- Coeficiente de expansão similar ao ferro fundido $(10,0-12,5) \cdot 10^{-6}/K^{-1}$
- Resistência a flexão e tração
- Resistência ao desgaste e corrosão
- Baixa Condutividade térmica $0.71 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$
- Condutividade do íon oxigênio
- Propriedades tribológicas [28]

Por estas razões, a zircônia pode ser encontrada em uma larga escala de aplicações que vão de matrizes de trefilação, ferramentas de corte a sensores de oxigênio e células combustíveis.

A zircônia exibe três transformações polimórficas muito bem definidas: monoclinica, tetragonal e cúbica, esquema 1. A transformação tetragonal monoclinica é a mais importante uma vez que acarreta um aumento de (3 a 5%) em volume, similar a transformação martensítica em aços temperados.



A tensão induzida pela transformação tetragonal-monoclinica, pode ser suficiente para trincar a zircônia no resfriamento partindo da temperatura de sinterização. Todavia, a adição de certos óxidos metálicos (como por exemplo, MgO, CaO e Y₂O₃) e apropriados tratamentos térmicos podem transpassar esse aumento de volume. Estes aditivos diminuem o intervalo de temperatura da transformação. Materiais ajustados neste sentido são denominados zircônia tetragonal completamente estabilizada ou *Fully Stabilized Zirconia* (FSZ). Tais materiais são utilizados em sensores e células combustíveis. Propriedades mecânicas ainda melhores são alcançadas através da zircônia tetragonal parcialmente estabilizada (PSZ) *Partially Stabilized Zirconia*, onde a precipitação de particulados meta-estáveis da fase tetragonal, extremamente finos (50-100nm), é induzida ao interior de uma matriz cúbica via tratamento térmico. As propriedades resultantes são conseqüências de uma transformação de tenacificação, onde a variação de volume, proveniente da transformação tetragonal-monoclinica, acarreta o aumento de ambas, tenacidade e resistência. Este comportamento é tecnicamente explorado e conhecido como transformação de reforço [16] [28]. O uso de pós extremamente finos na manufatura de componentes TPZ, aliado a temperaturas de sinterização relativamente baixas, alcançam microestruturas de grãos extremamente finos. Devido à microestrutura de grãos extremamente finos (tamanho de grão < 1µm) e uma estrutura tetragonal meta-estável, este material caracteriza-se por uma extraordinária resistência mecânica podendo alcançar 1500MPa. No caso de PSZ e, em especial TPZ, a transformação de reforço leva a componentes de extrema resistência. Dependendo do método de estabilização

podem ser exploradas aplicações na faixa de temperatura entre 600°C e 1100°C. A condutividade iônica é outra importante propriedade deste material. Este fenômeno é utilizado para medição de pressões parciais de oxigênio. Por exemplo, zircônia é a base dos sensores lambda utilizados na regulação de exaustão em motores à combustão [28].

Como a maioria das cerâmicas avançadas, a zircônia é cara e difícil de ser fabricada em componentes de geometria complexa. Através da junção entre cerâmicas ou metais é possível transpassar estas barreiras. Por esta razão as junções são reconhecidas como a chave tecnológica para viabilizar a comercialização futura de todas as cerâmicas, incluindo a zircônia. As técnicas para junção de cerâmicas são bem documentadas sendo as mais comuns através de acoplamentos mecânicos, adesivos ou brasagem.

Acoplamentos mecânicos e adesivos são apropriados para aplicações a baixas temperaturas. Entretanto, para aplicações a altas temperaturas onde são requeridas tenacidade e resistência à corrosão, os acoplamentos por brasagem e em particular brasagem por ativação metálica são os mais apropriados. Contudo a escolha destes tipos de junções traz consigo desvantagens como, por exemplo, a adição de um terceiro material, uma etapa a mais de processamento e a consequente elevação dos custos [28].

3.4 – PROCESSOS DE JUNÇÃO METAIS-CERÂMICAS

A literatura cita uma grande variedade de processos disponíveis para a obtenção de junções entre metais e cerâmicas, dentre os quais alguns serão comentados a seguir.

Os materiais cerâmicos e metálicos podem ser combinados para a produção de compósitos ou dispositivos revestidos (tal como matriz metálica reforçada com fibras cerâmicas). Os compósitos podem ser fabricados pelos seguintes métodos: metalurgia do pó (pressão a quente ou pressão isostática a quente), fundição e processos de infiltração (infiltração líquida ou a vapor). Na fabricação de compósitos estruturais, os cerâmicos são usados como “whiskers” partículas ou fibras, para reforçar a matriz metálica. Os cerâmicos são usados também como revestimentos protetores em substratos metálicos. Neste caso, um filme cerâmico é depositado em

um substrato metálico para produzir uma barreira térmica, ou para prevenir o desgaste à corrosão do substrato. Os revestimentos cerâmicos são comumente produzidos por métodos como deposição química de vapor (CVD), deposição de vapor químico assistido por plasma, e deposição física de vapor (PVD), ou pelas técnicas de aspersão térmica, como por exemplo, *plasma spray*.

Outra possibilidade de integrar cerâmicas e metais é através da produção de grandes junções. Este método é particularmente útil quando componentes de cerâmica sinterizados devem ser incorporados em dispositivos de engenharia compostos de partes metálicas. Por exemplo, um anel em alta alumina (96% de Al_2O_3) ligado a um flange metálico, compondo um isolador elétrico. A escolha de um método apropriado de junção depende dos materiais a serem unidos, do projeto da junção e das condições de serviço a que o componente será submetido [47].

3.5 – JUNÇÕES MECÂNICAS

A característica fundamental deste tipo de união, é que estão envolvidos somente esforços mecânicos aplicados por elementos externos que mantém as partes unidas.

A fixação com parafusos, o ajustamento por contração, e os discos de aperto são alguns dos processos mecanicamente usados para juntar partes cerâmicas a estruturas metálicas. O ajustamento por contração, por exemplo, é usado para juntar componentes de turbina a suportes de alumínio em aeronaves. Já, os discos de aperto têm sido usados para apertar componentes cerâmicos à borda dianteira em estruturas de naves espaciais [48]. Embora as junções mecânicas proporcionem produtos de baixo custo, muitas desvantagens estão associadas a estes processos, incluindo restrições de projeto e a presença de pontos de altos esforços que aumentam a probabilidade de falha do componente cerâmico [49].

3.6 – JUNÇÕES DIRETAS

As junções diretas incluem os processos onde a cerâmica é unida a um metal sem intercamadas. A solda e a difusão no estado sólido são os exemplos mais comuns. A solda envolve a fusão de um dos componentes da região interfacial para promover a união. Na interdifusão do estado sólido, o objetivo do processo é produzir uma junção sem fusão ou derretimento de algum dos componentes. A ligação com ou sem transferência de massa através da interface. No último caso, a ligação é o resultado do transporte de carga através da interface com o estabelecimento de ligações de Wan der Waals entre os materiais (ligação física). A transferência de massa ocorre quando espécies atômicas dos materiais originais se interdifundem através da interface (ligação química). Neste caso, a interface resultante deve ter uma camada difusa (interface difusa) ou uma camada de reação (interface reativa), dependendo da termodinâmica do sistema e das condições da junção [50].

3.6 – JUNÇÕES INDIRETAS

As junções obtidas por difusão indireta referem-se ao uso de adesivos, vidros, ou solda forte de ligas metálicas, para juntar uma cerâmica e um metal. Os adesivos proporcionam um método simples e econômico para a junção de materiais diferentes, contudo, as temperaturas de trabalho são limitadas. Os adesivos orgânicos como resinas plásticas (epóxies), podem formar ligações fortes adequadas em temperaturas tão altas quanto 175°C. Como exemplo de aplicação, pode se destacar a utilização de filmes de resinas plásticas aderentes que ligam azulejos cerâmicos no interior de tubos de aço. O papel do cerâmico é proteger o interior do tubo contra abrasão. As resinas plásticas epóxies também são usadas para fixar cerâmicas magnéticas (ou ferrites, como também são chamadas), em motores elétricos [47]. As intercamadas de vidro são usadas, por exemplo, para ligar Al_2O_3 a Nióbio (Nb) na produção de lâmpadas de vapor de sódio [47]. Contudo,

as intercamadas de vidro somente podem ser empregadas para unir materiais cerâmicos com os quais formem fases vítreas intergranulares.

Um outro processo de junção indireta é a brasagem, que também confere boas propriedades mecânicas ao conjunto [51], comumente usadas na manufatura de junções que requerem elevada resistência mecânica. Os projetos que apresentam geometrias complexas podem também ser produzidos sem maiores complicações através da técnica. No entanto a brasagem requer um “molhamento” do cerâmico (ângulos de contato superiores a 90°, figura 4) o qual é difícil de se conseguir em função da estabilidade dos compostos cerâmicos. Uma das alternativas de resolver este problema é metalizar as superfícies cerâmicas. Em um destes métodos, o processo molibidênio-maganês, consiste na aplicação de uma fina camada metálica ao substrato cerâmico, tendo como consequência uma melhoria da capacidade de molhamento do cerâmico para a soldagem [47].

Considerando uma gota sobre uma superfície sólida. Se o líquido é fortemente atraído pela superfície sólida, a gota irá se espalhar completamente sobre a superfície e o ângulo de contato será próximo de 0°. Um sólido com menos afinidade por líquidos terá um ângulo de contato acima de 90°. O ângulo de contato fornece a energia de interação entre a superfície e o líquido. Onde γ_{sl} é a energia interfacial sólido-líquido, γ_{sv} é a energia de interface sólido-vapor, e a energia líquido-vapor é definida simplesmente como γ . Assim a equação de Young pode ser descrita da seguinte maneira [57]

$$\gamma_{sl} = \gamma_{sv} \cos \theta \quad (2)$$

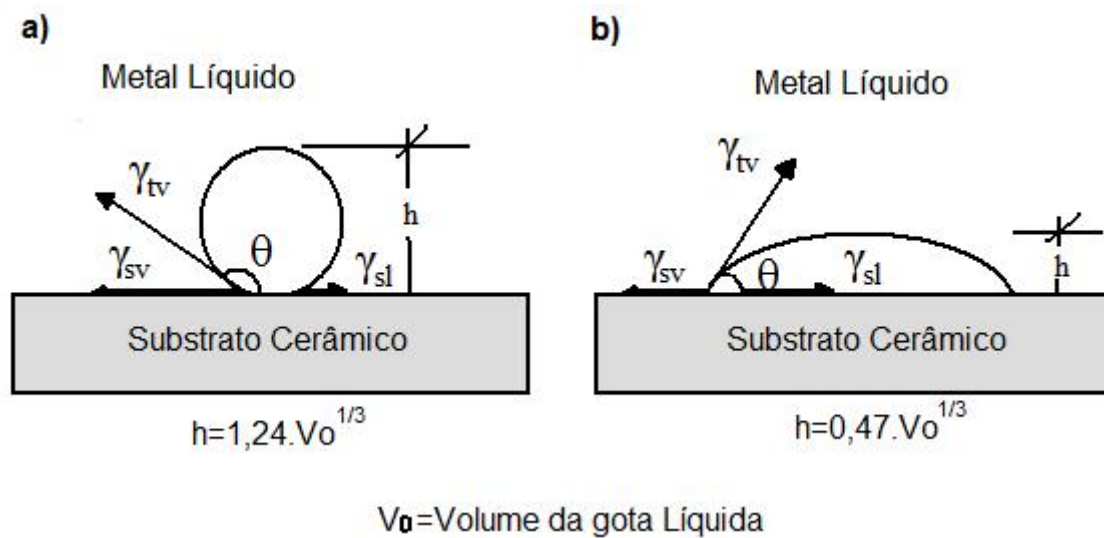


Figura 4: Ângulo de contato. a) não ocorre molhamento; b) ocorre molhamento [46].

Embora amplamente usados na indústria, os processos de metalização são geralmente restritos aos óxidos cerâmicos [52].

Outra alternativa disponível para materiais cerâmicos óxidos e não óxidos, é a adição de pequenas porcentagens de metais reativos (como por exemplo o titânio – Ti), a fim de promover um molhamento das superfícies cerâmicas para facilitar a soldagem. Todavia, juntas brasadas geralmente não são resistentes à altas temperaturas e aos ambientes oxidantes. As soldas típicas apresentam pontos de fusão e resistência a oxidação limitados, e a brasagem é realizada em temperaturas relativamente baixas [45]. Neste ponto é importante esclarecer que as ligas de brasagem mais comuns utilizadas em aplicações de alta tecnologia, como a fabricação de componentes para vácuo e para a indústria aeronáutica, utilizam metais de adição, onde a matriz é cobre ou prata (temperatura de brasagem em torno de 650 a 900°C) e níquel (por volta de 1000°C), respectivamente para os casos citados.

Na tabela 1 são apresentados alguns processos de soldagem e seus principais aspectos, notando-se as vantagens da soldagem por interdifusão sobre os outros processos em situações especiais de projetos.

Tabela 1: Comparação do processo de soldagem por interdifusão com outros processos de soldagem [53].

Características	Soldagem por fusão	Soldagem por interdifusão	Brasagem
Preparação das superfícies	Pouco precisa	Cuidadosa	Pouco precisa
Encaixe	Gosseiro	Preciso	Com espaço para capilaridade
Materiais	Metais e ligas	Metais, ligas e não metais	Metais, ligas e não metais
Formação da junção	Gradual	Simultânea	Simultânea, gradual
Preparação das arestas	Sim	Não	Sim
Junção de materiais diferentes	Limitada	Ilimitada	Ilimitada
Susceptibilidade a trincas de solidificação	Alta	Nenhuma	Baixa
Empenamento	Contração, bolhas	Nenhuma	Contração, bolhas e difusão
Principais tipos de junções	Não	Ilimitado	Limitado
Junções em difícil acesso	Elevado	Nenhum	Pequeno
Precisão do componente	Topo, superposição	Plano (topo, esférico, superposição, pluges e soquetes cônicos, entre cilindros)	Topo, superposição e suas variações
Separação das junções	Limitada	Ilimitada	Limitada
Resistência a vibração	Baixa	Excelente	Alta
Resistência a corrosão	Não	Não	Sim
Resistência mecânica	Baixa	Muito alta	Alta
Poluição do ar e emissão de radiação	Satisfatória	Excelente	Boa

Muitas combinações metal-cerâmica são classificadas como sistemas reativos, de modo que a espessura de uma camada interfacial de reação, como função do tempo e da temperatura pode ser escrita da forma [54]:

$$x = K_p \cdot t^n \quad (3)$$

onde x é a espessura da camada de reação, K_p é o coeficiente de penetração e t o tempo.

A dependência da temperatura tem sido descrita por uma relação do tipo Arrhenius:

$$K_p = B_0 \cdot e^{-Q/RT} \quad (4)$$

onde B_0 é uma constante e Q é a energia de ativação e vale $83,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [55] para o sistema, R é a constante dos gases e T é a temperatura absoluta. O valor de energia de ativação foi estudado por Derby [55] para um número potencialmente relevante de processos e foi associado com o valor acima para a difusão do contorno de grão do alumínio.

Uma distinção muito importante da soldagem por difusão dos outros processos de soldagem, é a alta qualidade das junções obtidas. Este é o único processo conhecido que preserva as propriedades inerentes ao material monolítico, em junções do tipo metal/metal ou metal/não-metal. Selecionando-se as variáveis adequadas de processo (temperatura, pressão, e tempo), o material adjacente a junção terá a mesma resistência e plasticidade daquele presente no centro do material.

Existem várias vantagens relacionadas à junção por interdifusão no estado sólido. A junção direta torna possível a união de materiais com diferentes propriedades refratárias. Mais do que isto, estes tipos de junções são geralmente capazes de resistir às altas temperaturas de serviço em comparação com junções soldadas. As interfaces também oferecem boa resistência a corrosão, oxidação, e resistência à radiação em altas temperaturas. Outra característica das junções obtidas por interdifusão é que ocorre distorção ou deformação mínima, resultando em um controle dimensional preciso. Este fator é particularmente importante na fabricação de componentes mecânicos onde a planicidade e as tolerâncias dimensionais são aspectos decisivos para o desempenho do conjunto [56].

A junção no estado sólido pode também ser usada para avaliar o mecanismo de formação de interfaces em sistemas cerâmicas/metals, antes da fabricação de compostos ou revestimentos. Para se produzir com sucesso uma junção metal-cerâmica ou revestir um substrato de metal com um filme cerâmico, é importante entender como a cerâmica interage com o metal, especialmente no aspecto de formação de interfaces.

3.7 – ESTABELECIMENTO DAS INTERFACES METAL-CERÂMICA

A força motriz para a formação das interfaces nas junções obtidas através da difusão no estado sólido, é a redução da energia de superfície, que ocorre quando um contato íntimo entre o metal e a cerâmica é alcançado. Esta energia trocada por unidade de área (ΔG) é expressa pela equação de Young-Dupré [57].

$$\Delta G = \gamma_m + \gamma_c - \gamma_{cm} \quad (5)$$

onde γ_m e γ_c são as energias da superfície do metal e da cerâmica respectivamente, γ_{cm} é a energia interfacial da cerâmica-metal. Os valores de γ_{cm} são difíceis de ser calculados e estão disponíveis na literatura somente para alguns poucos sistemas, a maioria deles envolvendo Al_2O_3 .

3.8 – A FORMAÇÃO DA INTERFACE METAL-CERÂMICA

Neste item sobre a formação da interface metal/cerâmica serão apresentadas as teorias mais recentemente citadas na literatura e os mecanismos no processo de ligação que se desenvolvem durante o processo de soldagem por difusão no estado sólido.

Atualmente, várias hipóteses tentam explicar como a ligação ocorre no estado sólido, mas ainda hoje não há consenso sobre os resultados dessas diversas teorias. Uma delas é a *hipótese do filme* [58]. De acordo com esta hipótese, todos os metais e ligas possuem uma propriedade natural de “agarramento”, quando superfícies limpas são mantidas próximas, dentro da faixa das forças interatômicas. As diferenças de molhabilidade observadas entre vários metais e ligas são explicadas pela presença de filmes superficiais, cujas características costumam ser, elevada dureza e fragilidade, contudo alguns se preservam viscosos ou plásticos. Quando os metais a serem unidos são submetidos a deformação plástica a frio, os filmes duros e frágeis são quebrados e expõem as

camadas de metal livre de óxidos que, mantidas juntas dentro da faixa das interações atômicas, formam ligações bastante resistentes. Se pelo menos um dos componentes apresentar filme óxido plástico em sua superfície, no caso da união por compactação a quente, a deformação plástica provocará o espalhamento deste filme na interface se não ocorrer a ligação entre as partes. Em alguns padrões de deformação, entretanto, o filme de óxidos tem prioridade menor.

A *hipótese de recristalização* [59] enfatiza a recristalização como o principal fator na formação da ligação. De acordo com a hipótese, a deformação e o endurecimento por deformação que acompanha, em conjunto com a exposição às temperaturas relativamente altas na interface, provoca o movimento dos átomos do retículo cristalino e de seus contornos para outros sítios, em grãos comuns a ambas as peças que se juntarão, resultando na formação da ligação entre os materiais. Entretanto, os autores desta teoria não apresentam provas convincentes destas afirmações.

De acordo com a *hipótese da difusão* [60], a formação de ligações efetivas entre as superfícies de contato depende da interdifusão dos átomos no interior dos materiais envolvidos. A nível atômico, as superfícies dos materiais apresentam vacâncias que podem capturar átomos que se movem nas vizinhanças atômicas. Um átomo livre apresenta um excesso de energia se comparado com átomos de um sistema homogêneo, e ocorrendo o movimento átomo/vacância ocorre uma liberação de energia. Uma quantidade substancial de energia adicional deve ser fornecida ao sistema, além da utilização de técnicas adequadas para manter próximos os átomos das superfícies que se ligarão.

Existem diversas outras hipóteses que não serão abordadas por esta investigação por não possuir conexão com as linhas propostas para esta pesquisa, com relação às técnicas de processamento.

3.9 – RESISTÊNCIA MECÂNICA DAS JUNÇÕES

As propriedades mecânicas das junções dependem das propriedades dos materiais (coeficiente de expansão térmica, módulo elástico entre outros), a geometria e as condições das junções. Uma junção mecanicamente confiável não é somente uma junção forte, mas também uma junção caracterizada por uma pequena dispersão de forças. A dispersão de forças é caracterizada principalmente pela presença de imperfeições interfaciais e a ocorrência de uma ligação quebradiça. A figura 5 mostra esquematicamente alguns dos defeitos interfaciais comuns resultantes da ligação por difusão. Dentro das deformidades interfaciais mais comuns, partes não ligadas ou fracamente ligadas resultam em uma dispersão substancial e na redução da resistência média da junção. Além disso, se uma camada de reação é excessivamente espessa, é muito provável que possa ocorrer trincas, enfraquecendo a junção [61].

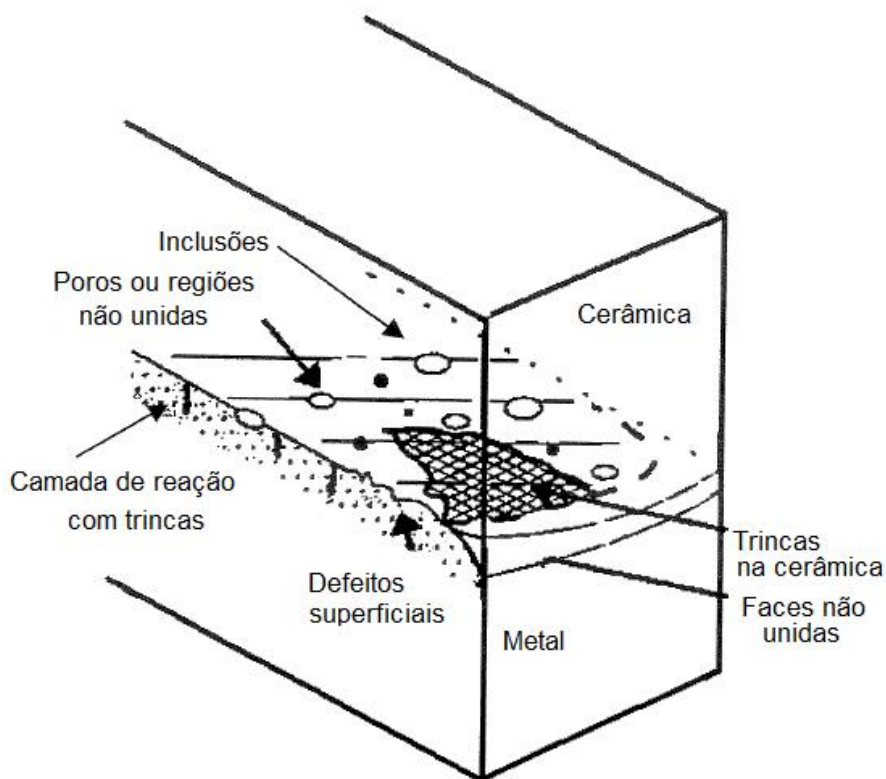


Figura 5: Representação esquemática das imperfeições normalmente encontradas nas interfaces metal-cerâmica, obtidas por difusão [61].

Muitas aproximações têm sido utilizadas para medir a resistência das junções. Os métodos mais comuns são os ensaios de tração, flexão e de cisalhamento.

3.10 – TENSÕES RESIDUAIS

A amplitude e distribuição das tensões residuais em junções dependem dos parâmetros como coeficiente de expansão térmica CET e módulo de elasticidade dos materiais envolvidos. A geometria da junção, a temperatura de ligação e a espessura das camadas de reação também contribuem de forma decisiva. A presença de tensões residuais não somente limita a resistência da junção como também aumenta a dispersão dos resultados de propriedades mecânicas encontradas [61]. Altas concentrações de tensões residuais são geralmente encontradas próximas às interfaces e superfícies livres. No caso de amostras cilíndricas, a amplitude das tensões aumenta com o diâmetro da junção. Para uma geometria retangular, as curvas das faces de ligação agem como pontos de alta concentração.

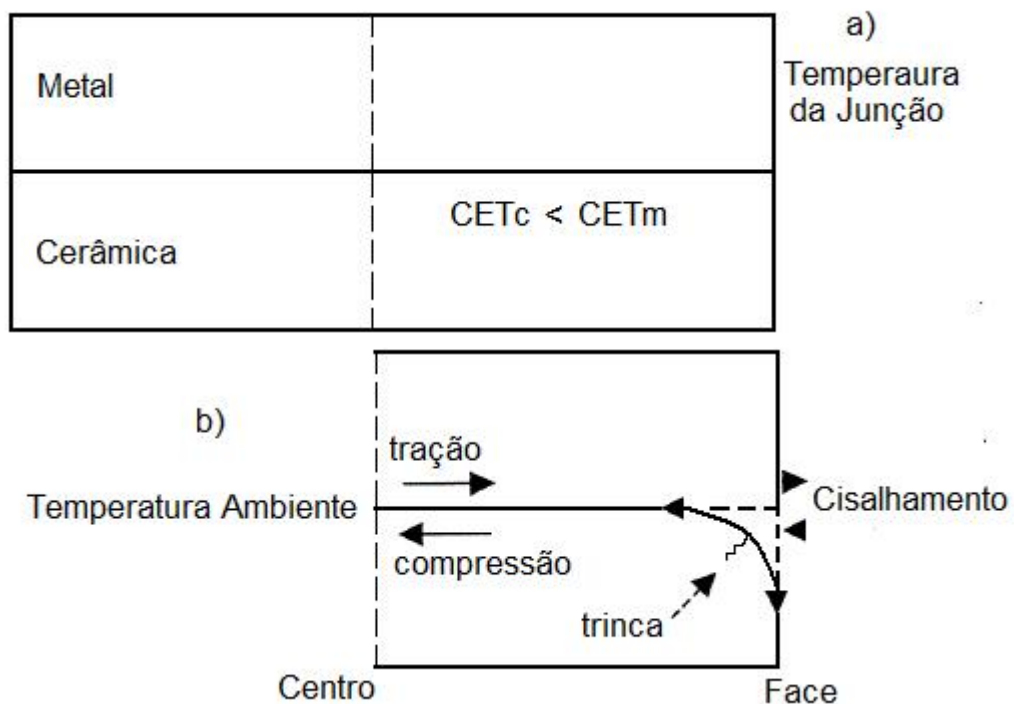


Figura 6: Tensão residual em junções retangulares; a) Junção livre de tensão na temperatura de união; b) tensões desenvolvidas durante o resfriamento [62].

A presença de tensões residuais em junções metal-cerâmica com geometria retangular pode ser observada na figura 6. As tensões residuais não se formam durante o aquecimento do sistema, desde que os materiais não sejam comprimidos. Contudo, sob resfriamento da temperatura de união, o material desenvolve uma menor dimensão lateral que a cerâmica, por causa de um potencial maior CET. Como resultado, surgem esforços de tensão na direção paralela da interface, especialmente próximo a região cerâmica. Para neutralizar este efeito, originam-se as vizinhanças do plano da interface (plano σ_x), esforços compressivos no lado da cerâmica. Às margens da junção são formados também esforços elevados especialmente na direção perpendicular à interface (componente normal σ_z). Nesta região também ocorrem elevadas tensões de cisalhamento (τ_{xz}). Além disso, uma má combinação do modo elástico dos materiais de ligação contribui para a formação de esforços de tensão nas margens, aumentando a propensão à fratura. No entanto, uma contribuição substancial do modo II para uma falha nas margens é esperada em todas as situações [63].

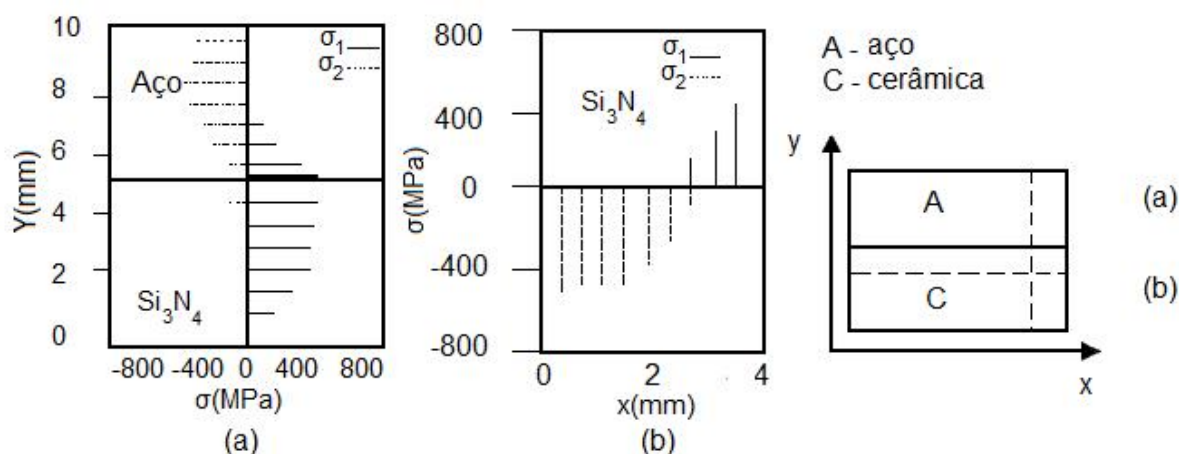
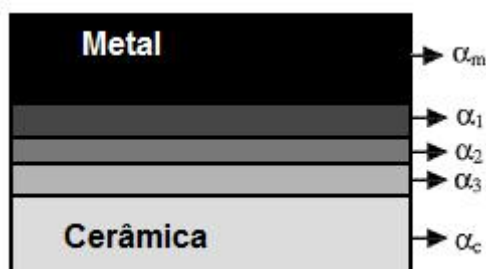


Figura 7: Distribuição de tensões σ_1 e σ_2 em amostras de junções Si₃N₄ – SM50 [64]

A figura 6 mostra um exemplo de uma distribuição típica de tensões σ_1 e σ_2 como função da posição relativa da orientação com respeito a interface. Os esforços foram estimados usando uma análise de elementos finitos (MEF) em junções de aço inoxidável Si₃N₄-SM50. A temperatura da operação foi mantida a 700°C [64].

De acordo com a figura 7.a, σ_1 alcança seu máximo na margem da amostra, onde a cerâmica está sujeita a maiores esforços de tração. O componente σ_2 é fortemente compressivo no lado da parte cerâmica pela linha formada da ligação figura 7.b. Conseqüentemente a posição de σ_1 alcança seu máximo, determina a mais provável ligação do início da fratura, e a direção da propagação da trinca é governada por σ_2 [64]. Contudo, é importante minimizar $\sigma_{1\text{máx}}$ para se inibir a ação da trinca, melhorando a resistência, melhorando a resistência média da junção e reduzindo a dispersão. Vários, métodos têm sido estudados para alcançar este objetivo, tais como o uso de intercamadas e a otimização da geometria da junção [64].

Uma das técnicas utilizadas para minimizar a má combinação dos CET entre as cerâmicas e os metais, é a utilização das intercamadas, reduzindo assim a amplitude das tensões residuais. Um dos refinamentos dessa técnica é a chamada “ α gradual”, onde um número de camadas amortecedoras são inseridas entre o metal e a cerâmica, conforme a figura 8. Através do controle da posição de cada camada, é possível ajustar os CETs individuais de forma que



Onde $\alpha_c < \alpha_1 < \alpha_2 < \alpha_3 < \alpha_m$

Figura 8: Técnica de “gradiente α ” utilizada para reduzir as diferenças entre os coeficientes de expansão térmica entre os metais e cerâmicas [47]

fiquem mais próximos [47]. Vários métodos podem ser utilizados para avaliar a distribuição das tensões residuais e, junções metal-cerâmica. As técnicas mais comuns são métodos de elementos finitos (MEF), difração de raios x (XRD) e difração de nêutrons. O MEF é uma aproximação numérica onde as propriedades dos materiais envolvidos são usados ao longo de condições da ligação, para se obter uma mapa computadorizado da distribuição dos esforços da junção.

A desvantagem desta técnica é que ela não leva em consideração o efeito da camada de reação e a propriedades dos produtos de reação nos produtos finais. A espessura e a natureza das zonas de reação podem afetar drasticamente a distribuição de tensões residuais e assim a resistência mecânica da junção.

As técnicas de difração também são empregadas para avaliar as tensões residuais. Elas são baseadas nas mudanças de posição dos picos de difração como resultado da deformação. Combinando as medidas de deformação com as propriedades da cerâmica e do metal, é possível calcular os esforços pelos quais o material está exposto. XDR é uma técnica não destrutiva mais popular do que a difração de nêutrons, devido a sua disponibilidade de equipamento. Contudo, uma séria limitação resulta da pequena penetração dos raios x, que restringe a análise de esforços à superfície do material. Difração de nêutrons é também um método não destrutivo usado para medir tensões residuais em materiais de engenharia. A técnica é similar a XDR, mas os nêutrons apresentam maior poder de penetração do que os raios X, tornando possível a determinação da maioria das propriedades, mas do que efeitos superficiais [65].

3.11 – ESTATÍSTICA DE WEIBULL

Para materiais que apresentam grande espalhamento nos valores de resistência mecânica (com baixa tenacidade a fratura), o uso da estatística de Weibull é mais recomendado que os parâmetros estatísticos convencionais, como distribuição normal e desvio padrão para a interpretação dos resultados. O módulo de Weibull se baseia na teoria do elo mais fraco, assumindo que um dado volume sob uma tensão uniforme irá romper sob a tensão necessária para propagar o defeito mais severo até a falha catastrófica. Uma descrição simplificada desta ferramenta estatística será apresentada a seguir [27].

Esta ferramenta apresenta os dados em formato de probabilidade de falha F versus a tensão aplicada, onde F é função da tensão e volume/ área sob tensão.

$$F = f(\sigma, V, S) \quad (6)$$

Weibull propôs a seguinte relação para as cerâmicas

$$f(\sigma) = \left(\frac{\sigma - \sigma_\mu}{\sigma_0} \right)^m \quad (7)$$

Onde σ é a tensão aplicada, σ_μ é a tensão de entrada (a tensão abaixo da qual a probabilidade de falha é igual a zero), σ_0 é um parâmetro de normalização (frequentemente selecionado como a tensão característica, com que a probabilidade de falha é 0,632), m é o módulo de Weibull, que descreve a distribuição de tamanho dos defeitos (e assim a dispersão dos dados).

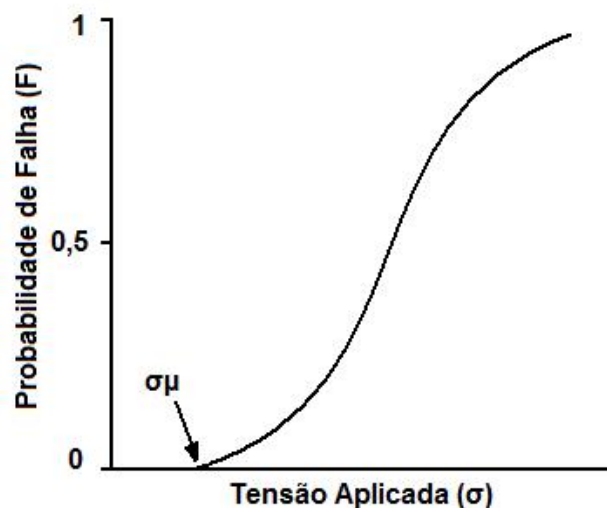


Figura 9: Distribuição típica de Weibull [27].

A probabilidade de falha em função do volume é

$$F = 1 - \exp \left[- \int_V \left(\frac{\sigma - \sigma_\mu}{\sigma_0} \right)^m dV \right] \quad (8)$$

Isto resulta no formato de curva mostrado na figura 9. Tais tipos de curva podem facilmente ser plotados em função dos dados experimentais estimando-se o F por

$n/(N+1)$, onde n é a colocação da amostra e N o número total de amostras. A probabilidade é plotada versus o máximo valor de tensão encontrado em cada medida de n como mostrado na tabela 2 e figura 10 para uma seção de dados hipotética. A curva

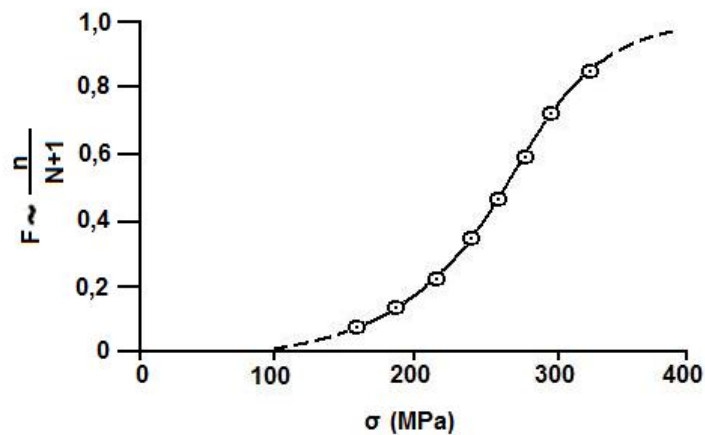


Figura 10: Curva de Weibull plotada a partir de dados experimentais [27].

A figura 10 fornece somente uma aproximação da probabilidade de falha e não produz o valor de m . Plotando $\ln \ln[1/(1-F)]$, calculado usando a equação 3 versus $\ln \sigma$ resulta em uma linha reta com inclinação m como mostrado na figura 11. Este formato da curva de Weibull é extensivamente usado para expressar a confiabilidade ou prever a confiabilidade dos materiais ou componentes.

Tabela 2: Dados experimentais organizados para a configuração da curva de Weibull [27].

Número de dados ordenados	Tensão medida σ (MPa)	Probabilidade de falha estimada, $F \sim \frac{n}{N+1}$
1	178	.1
2	210	.2
3	235	.3
4	248	.4
5	262	.5
6	276	.6
7	296	.7
8	318	.8
9	345	.9

As equações 7 e 8 representam três parâmetros em função de Weibull, σ_0 , σ_μ e m . Usualmente o formato de dois parâmetros é usado em cerâmicas, onde a tensão de entrada é ajustada a 0. Tornando a equação;

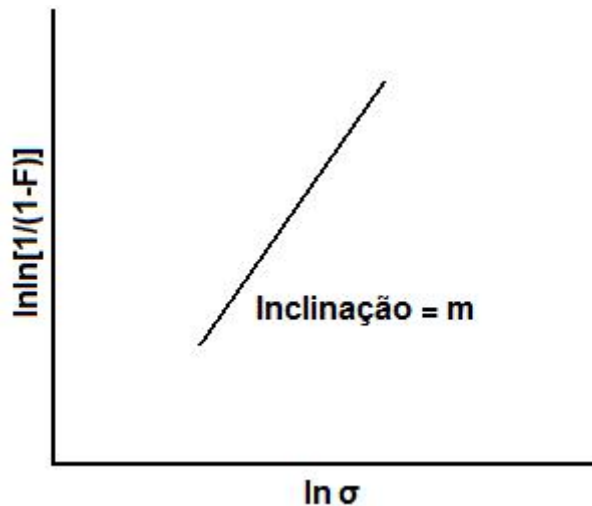


Figura 11: Formato da curva de Weibull comumente utilizado para apresentar a probabilidade de falha dos dados obtidos a partir de materiais cerâmicos [27].

$$F = 1 - \exp \left[- \int_V \left(\frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^m dV \right] \quad (9)$$

Trincas se iniciam e propagam em cerâmicas sob carregamento trativo preferencialmente em relação a carregamentos compressivos, de maneira que somente a área inicial sob tração concerne à equação de Weibull. Conseqüentemente, se o volume completo esta sob tração, a equação de dois parâmetros se torna;

$$F = 1 - \exp \left[-V \left(\frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^m \right] \quad (10)$$

Um número substancial de amostras são necessários para determinar um valor preciso para a inclinação da curva que gera o coeficiente de Weibull m . O teste de somente 10 amostras pode resultar em um erro de + ou – 40% no valor de m . Acima de 60 amostras são requeridas a fim de se obter 90% de confiabilidade no valo de m .

4 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 – MATERIAIS

4.1.1 – Materiais utilizados no estudo das junções bi-metálicas

Na primeira etapa deste projeto, junções bi-metálicas foram estudadas através do processamento e caracterização de corpos de prova de tração da ordem de 1mm^2 de secção transversal da área de trabalho por cerca de 30mm de comprimento total, anterior a sinterização. Os materiais utilizados nesta etapa do programa estão descritos na tabela 3 abaixo.

Tabela 3: Materiais utilizados na produção de junções bi-metálicas e seus respectivos fornecedores.

Mistura	Pó	Polímero Base	Fornecedor	Técnica de manufatura de pós	Tamanho Partícula	Forma	Solvente orgânico	Tempo de imersão
(A1)	17-4PH	Poliacetel	Basf	Liga Mestre	LM 12 a 22 μm Fe carbonila 1 a 6 μm	Esférica	Ácido Nítrico	9h-100°C
(B1)	316L	Poliacetel	Basf	Liga Mestre	LM 12 a 22 μm Fe carbonila 1 a 6 μm	Esférica	Ácido Nítrico	9h-100°C
(C1)	FeSi ₃	Poliacetel	Basf	Liga Mestre	LM 12 a 22 μm Fe carbonila 1 a 6 μm	Esférica	Ácido Nítrico	9h-100°C
(A3)	17-4PH	Parafina	Carpenter	Pré-ligado	22 μm	Esférica	Hexano	4h-40°C
(B2)	316L	Parafina	Carpenter	Pré-ligado	22 μm	Esférica	Hexano	4h-40°C
(A3)	17-4PH	(-----)	Imeta	Pré-ligado	12 a 22 μm	Esférica	Hexano	4h-40°C

Sendo que as misturas de materiais metálicos propostas para o estudo das junções bi-metálicas foram:

- (A1/B1) (B1/C1) - (A3/B2) - (A2/A2)

Todos os materiais utilizados na fabricação das junções bi-metálicas foram adquiridos na forma de misturas prontas para injeção, exceto os aços inoxidáveis 316L (C) e 17-4PH (C) foram adquiridos junto à empresa CARPENTER na forma de pó. Para produção das misturas CARPENTER, os pós foram misturados a um sistema ligante, à base de parafina, desenvolvido pelo instituto Fraunhofer e denominado B1. A composição deste ligante está discriminada na tabela 4. As demais misturas, CARPENTER e BASF, foram preparadas por seus respectivos fornecedores utilizando seus próprios sistemas ligantes. Os pós produzidos via técnica de manufatura de liga mestre estão descritos somente sob uma estimativa de tamanhos de partículas. Isto se deve ao fato desta especificação não ser fornecida com o produto. Assim, valores aproximados, usualmente utilizados comercialmente, foram estipulados a fim de que se torne possível a interpretação dos resultados. As etapas posteriores de extração, química e térmica, nestes casos foram realizadas segundo instruções dos fabricantes. Foram testados diversos fornecedores para um mesmo pó ou mistura, no intuito de verificar a influência destes, pós e misturas com morfologias diferentes, na formação das interfaces entre os materiais. A utilização destes pós e misturas adquiridas em diversos fornecedores acarretaram em variações de tamanhos e formas de partículas, inerentes aos seus respectivos processos produtivos, levando também ao emprego de sistemas ligantes específicos a cada fornecedor, os quais solicitam, por conseguinte, diferentes rotas de extração. Estas variações são muito importantes para o estudo e desenvolvimento das junções bi-metálicas bem como para o desenvolvimento das junções metal-cerâmica.

Tabela 4: Sistema ligante B1 à base de parafina desenvolvido pelo instituto Fraunhofer.

Sistema B1	Peso (%)
Cera de Parafina	69
Lupolen (PEBD)	20
Cera de Carnaúba	10
Ácido Esteárico	1

As ceras utilizadas neste sistema promovem a redução da viscosidade agindo também como agente desmoldante. Adicionalmente, as ceras são solúveis em solventes orgânicos possibilitando o emprego de uma etapa de extração química pré-extração térmica. O ácido esteárico proporciona dispersão dos pós e aumenta a adesão pós-ligantes [9].

4.1.2 – Materiais utilizados no estudo das junções metal-cerâmica

Na tabela 5 estão dispostos os materiais utilizados no estudo das junções metal-cerâmicas, suas características, bem como a nomenclatura utilizada para os mesmos no decorrer deste projeto.

Tabela 5: Materiais utilizados no estudo das junções metal-cerâmica e seus respectivos fornecedores.

Mistura	Pó	Polímero Base	Fornecedor	Técnica de Manufatura dos Pós	Tamanho Partícula	Forma	Solvente Orgânico	Tempo de Imersão
(D1)	Titânio	(-----)	TLS	Pó Elementar Atomizado a Gás	25 µm	Esférica	(-----)	(-----)
(E1)	420	Parafina	Carpenter	Pré-Ligado	31 µm	Esférica	Hexano	9h-100°C
(E2)	420	Parafina	Carpenter	Pré-Ligado	16 µm	Esférica	Hexano	9h-100°C
(A3)	17-4PH	Poliamida	Carpenter	Pré-Ligado	22 µm	Esférica	Acetona	12h Ambiente
(F1)	430	Parafina	Osprey	Pré-Ligado	22 µm	Esférica	Hexano	4h-40°C
(G)	PSZ (TZ-3Y-E) Zircônia	Parafina/ Poliamida	TOSOH	Hidrólise	14.7 m ² /g	Esférica	Acetona	12h Ambiente

As combinações propostas para o estudo das junções metal-cerâmica foram:

- **(G/E1) (G/E2) (G/E2+1%D1) (G/F1) - 50%vol. de sistema ligante baseado em PARAFINA**

- **(G/A3) (G/A3+2%D1) - 60%vol. do sistema ligante baseado em POLIAMIDA**

Na produção das misturas empregadas no estudo das junções metal-cerâmica, dois sistemas ligantes distintos foram utilizados. Foi aplicado o sistema ligante B1 descrito pela tabela 4 e também um sistema ligante à base de poliamida. Este sistema à base de poliamida é propriedade da empresa IMETA GmbH, o qual foi fornecido a esta investigação através de uma parceria com o instituto IKTS, também da rede Fraunhofer. Por esta razão a composição deste sistema ligante não pode ser divulgada. O sistema ligante à base de poliamida foi utilizado em misturas com o pó cerâmico de zircônia e com o pó metálico **(A3)**.

4.2 – PREPARAÇÃO DAS MISTURAS

4.2.1 – Preparação das misturas utilizadas no estudo das junções bi-metálicas

Os materiais adquiridos junto às empresas BASF e IMETA foram comprados já na forma de misturas, prontos para a injeção. Para produção das misturas à base dos pós adquiridos junto à empresa CARPENTER, um carregamento sólido de 71% em volume foi previamente determinado.

4.2.2 – Preparação das misturas utilizadas no estudo das junções metal-cerâmica

As misturas utilizadas no estudo das junções metal-cerâmica foram produzidas utilizando-se dois tipos de sistemas ligantes diferentes, sendo um deles (B1) à base de parafina e polietileno de baixa densidade, também conhecido por lupolem e o outro baseado em poliamida (IMETA). Para produção das misturas que utilizaram o sistema ligante à base de parafina foi adotada uma carga de 50% em volume de ligante. No caso das misturas onde foi empregado o uso do sistema ligante à base de poliamida utilizou-se uma carga de 60% em volume de ligante. Duas misturas foram produzidas utilizando-se o sistema à base de poliamida, misturas **(G)** e **(A3)**, as quais foram posteriormente combinadas. Ambas foram fornecidas pelo instituto Fraunhofer IKTS, localizado na cidade de Dresden-Alemanha, parceiro neste projeto.

4.2.3 – Misturadores

Todas as misturas preparadas para este estudo, com exceção das misturas que utilizaram sistema ligante à base de poliamida, produzidas pelo instituto IKTS-Dresden, foram produzidas através de um misturador **T300A** (Brabender). As misturas produzidas à base do sistema ligante B1 foram misturadas por um período de 2h a uma temperatura de 120°C e uma média de 60rpm. Um misturador **BSW 135** (Bellaform) que utiliza rolos, com superfície rugosa, os quais transportam a mistura homogeneizando a mesma por cisalhamento a uma temperatura em torno de 60°C, foi utilizado no preparo das misturas à base de parafina B1.

As misturas produzidas em Dresden foram preparadas em um misturador do tipo **Sigma-kneader** (Linden GmbH) a temperaturas de 140°C (**A3**) e 160°C (**G**). A figura 12 apresenta ambos os misturadores utilizados no preparo das misturas que utilizaram o sistema ligante B1, é importante lembrar que o misturador utilizado em Dresden para a preparação das misturas que utilizaram o sistema ligante à base de poliamida, possui o mesmo princípio de funcionamento do equipamento exposto na figura 12.a.

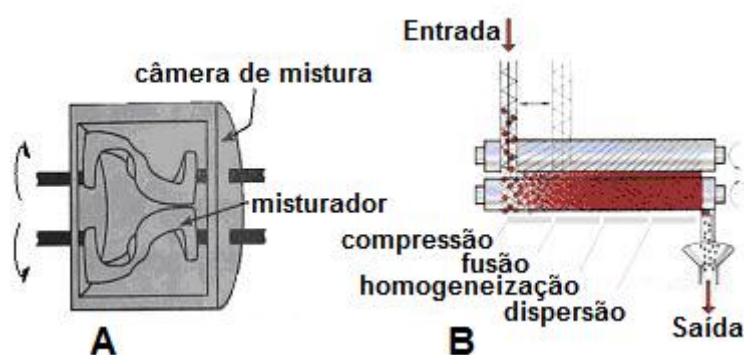


Figura 12: Misturadores: a) **T300 A** Brabender; b) Rolos cisalhantes **BSW 135** Bellaform [29].

4.3 – PRODUÇÃO DAS AMOSTRAS

Com intuito de verificar a influência dos parâmetros de injeção na qualidade das junções, diversos parâmetros foram testados na produção de junções bi-metálicas. Nesta etapa da investigação os parâmetros de injeção foram avaliados através da injeção de uma única mistura (**A2**) através de ambas as unidades de injeção assegurando o teste através da redução de variáveis. Os parâmetros avaliados, suas alterações, e método como estes foram dispostos, estão descritos no capítulo seguinte.

4.3.1 – Parâmetros de injeção variados nos corpos de prova de tração produzidos utilizando-se a mistura (A2)

A tabela 6 apresenta os parâmetros de injeção variados, empregados no estudo das junções bi-metálicas utilizando-se a mistura (**A2**) em ambas as unidades de injeção. Este experimento visa determinar quais as influências de variações nos parâmetros ajustados ao equipamento de injeção durante a etapa de moldagem, nos resultados mecânicos das junções. Por esta razão uma mesma mistura foi injetada por ambas as unidades injetoras, objetivando minimizar influências provenientes das diferentes propriedades inerentes a cada material como, por exemplo, difusão, coeficientes de expansão, taxas de retração, entre outros.

Tabela 6: Parâmetros de injeção variados para o estudo dos Cpt produzidos via mistura **(A2)**.

A2 (Mistura 17-4PH IMETA + ligante B1) Injetado por Ambas as Unidades Injetoras					
Cond.	Unidade	Pressão Injeção (Bar)	Velocidade Injeção (mm/s)	Dosificação (mm)	Variação
1	1	1200	40	32	Condição Padrão
	2	800	40	25	
2	1	1200	100	32	Velocidade de Injeção
	2	800	100	25	
3	1	1440	40	32	Pressão de Injeção 20% mais alta
	2	960	40	25	
4	1	960	40	32	Pressão de Injeção 20% mais Baixa
	2	640	40	25	
5	1	1200	40	32	Pressão de Empacotamento 20% mais alta
	2	800	40	25	
6	1	1200	40	32	20s de resfriamento entre injeções + vácuo
	2	800	40	25	
7	1	1200	40	32	20s de resfriamento entre injeções
	2	800	40	25	

4.3.2 – Parâmetros de injeção ajustados aos Cpt produzidos via misturas (A3) e (B2)

A tabela 7 apresenta as variações aplicadas às amostras produzidas através das misturas **(A3)** e **(B2)**. Cada condição, assim como na tabela 6 referente às variações impostas à mistura **(A2)**, possui um número serial utilizado como identificação durante os experimentos. Estes números estão identificados nas tabelas, sempre na primeira coluna, como condições ou de maneira abreviada *cond.*

Tabela 7: Parâmetros de injeção variados nos corpos de prova de tração produzidos através das misturas (A3) e (B2).

Variações Aplicadas às misturas A3 e B2	
Condições	Variação
20	20s de resfriamento entre injeções, vácuo acionado depois de retirada do núcleo, rota seqüencial
21	Pressão de empacotamento 15% mais alta do que na condição 20
22	Injeção Simultânea e Vácuo

4.3.3 – Parâmetros de Injeção Variados nos Corpos de Prova de Tração Produzidos via misturas (A1), (B1) e (C1)

A tabela 8 apresenta as variações de parâmetros adotadas na fabricação dos corpos de prova de tração produzidos através das misturas (A1), (B1) e (C1) referentes ao fornecedor BASF Catamold. Nesta parte da investigação, bem como no estudo das variações aplicadas às misturas provenientes de pós Carpenter, uma maior ênfase foi dada às variações relacionadas às rotas de injeção em seqüência e simultaneamente, bem como na retirada do ar da cavidade do molde entre as injeções. A seleção destes parâmetros baseia-se nos resultados mecânicos obtidos via corpos de prova de tração com dimensão maiores, onde a etapa de retirada do ar da cavidade, bem como as rotas de injeção (seqüencial ou simultânea) apresentaram resultados bastante divergentes.

Tabela 8: Parâmetros de injeção variados nos corpos de prova de tração produzidos via misturas (A1), (B1) e (C1).

Variações Impostas as Misturas A1, B1 e C1	
Condições	Variação
30	316L/FeSi3 Rota de Injeção Simultânea e Vácuo
31	316L/FeSi3 Rota de Injeção Seqüencial e Vácuo
32	316L/17-4PH Rota de Injeção Seqüencial

4.3.4 – Parâmetros de Injeção Variados nos Corpos de Prova de Tração Produzidos via Junções Metal-Cerâmica

Com a finalidade de aperfeiçoar as junções metal-cerâmicas, pó de titânio elementar foi homogeneizado em algumas misturas, as quais eram formadas por pós metálicos, em uma tentativa de promover maior molhabilidade entre ambos os materiais através da redução dos ângulos de contato, capítulo 3.6. Contudo, durante o processo de ativação, o elemento titânio reage com a zircônia, subtraindo oxigênio da superfície. Esta reação provoca o escurecimento da zircônia na região da interface [20]. Nesta etapa do desenvolvimento os parâmetros de injeção foram previamente estabelecidos e seguem uma linha similar ao esquema apresentado pela figura 14. Os objetivos desta parte do estudo foram enfocados na manipulação dos materiais e processamento, com intuito de alcançar interfaces coesas.

4.3.5 – A etapa de Moldagem por Injeção

Corpos de prova de tração com dimensões reduzidas foram produzidos para a caracterização das propriedades mecânicas em ambos os eixos desta

investigação, junções bi-metálicas e junções metal-cerâmica. A figura 13 ilustra estas amostras e suas dimensões.



Figura 13: a) **Cpt** sinterizados produzidos através do estudo das junções bi-metálicas com 1mm² de seção transversal por cerca de 30 cm de comprimento total; b) **Cpt** a verde produzidos através do estudo das junções metal-cerâmica, (branco zircônia-cinza metal).

Todos os corpos de prova utilizados nesta investigação, representados pela figura 13, foram produzidos em uma injetora **ARBURG ALLROUNDER 320 S 500-60/60** similar ao equipamento apresentado na figura 2 presente no capítulo 3.1.

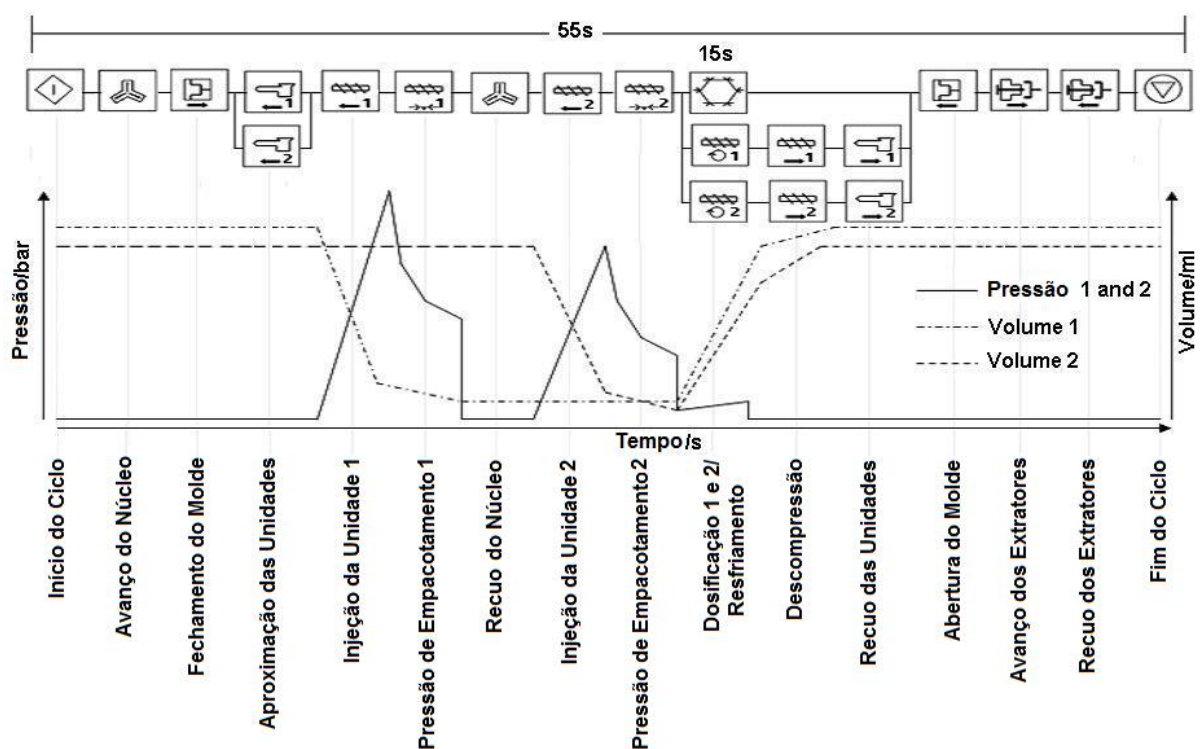


Figura 14: Representação esquemática de um ciclo de injeção (A. Baumann, modificada).

A figura 14 descreve um esquema representativo dos principais estágios de um ciclo de injeção empregado no processo de fabricação de corpos de prova metal-cerâmico. Na parte superior da figura uma descrição quadro a quadro e na parte inferior um esquema gráfico das forças atuantes durante cada ciclo. Estes gráficos são fornecido em tempo real pelo equipamento durante o ciclo de injeção. Com o intuito de caracterizar as junções metal-cerâmicas, foram produzidos através de uma injetora de bancada **HEK** GmbH LÜBECK figura 15, corpos de prova proporcionando maior área de contato entre ambos os materiais. Este ensaio foi motivado em função de diversas tentativas de manufatura de **Cpt** a base de misturas utilizando o sistema ligante (B1) terem fracassado. Por este motivo a produção de amostras com uma superfície de contato maior, surgiu como uma alternativa para o estudo da interface, aumentando assim as chances para a análise e caracterização de pontos de conexão.



Figura 15: Injetora de bancada HEK utilizada na produção de corpos de prova no formato de pastilhas e discos.

As amostras produzidas através da injetora HEK foram conformadas em formatos de discos e pastilhas com aproximadamente 3 cm \varnothing X 7 mm de altura e 3 cm x 2 cm x 0,7mm, respectivamente. Para simular o comportamento de uma junção via 2C-PIM, as amostras foram sobre injetadas.

Inicialmente as misturas à base de pós metálicos foram injetadas e lixadas até metade da sua espessura original, possibilitando a sobre injeção da mistura com o pó cerâmico. Anteriormente à sobre injeção do segundo material, as amostras

metálicas foram aquecidas em uma estufa à temperatura de 50°C por um período de 30min objetivando reduzir o gradiente de temperatura entre os materiais durante a injeção. O material metálico foi injetado a uma temperatura de 65°C enquanto o cerâmico a 120°C. O resultado deste experimento está descrito no capítulo (5.1).

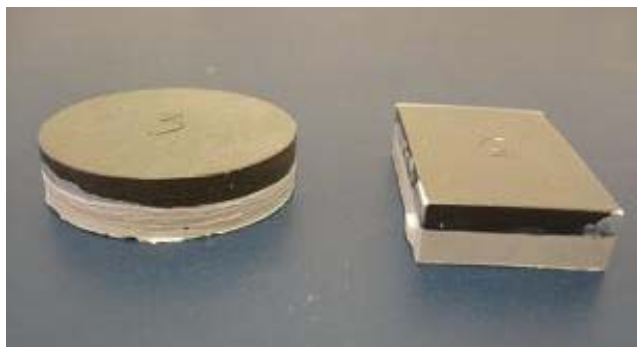


Figura 16: Corpos de prova produzidos via injetora de bancada HEK.

4.3.6 – Extração Química via Solvente

Todos os corpos de prova bi-metálicos e metalo-cerâmicos, produzidos com o sistema ligante B1, passaram por uma etapa de extração química imersos em hexano por um período de 4h a temperatura de 40°C. As junções metal-cerâmica produzidas via misturas utilizando o sistema ligante à base de poliamida foram extraídas quimicamente via imersão em acetona por um período de 24h. As junções bi-metálicas produzidas através das misturas **(A1)**, **(B1)** e **(C1)** foram extraídas quimicamente segundo especificações do fabricante sob um processo que utiliza ácido nítrico como agente catalisador.

4.3.7 – O Processo de Sinterização

Todos os ciclos de sinterização aplicados a esta pesquisa foram desenvolvidos através de um forno da marca **Elnik** sob uma atmosfera de 600mBar de hidrogênio. Os ciclos de sinterização aplicados às junções bi-metálicas seguiram especificações dos fabricantes. Os ciclos aplicados às peças produzidas com as misturas **(A2, B2, A3)** e **(A1, B1, C1)** estão descritos, respectivamente, na tabela 9 (a) e (b).

Tabela 9: Ciclos de sinterização aplicados às peças produzidas para o estudo das junções bi-metálicas.

(a)			(b)		
Ciclo de sinterização (A2/A2) (A3/ B2)			Ciclo de sinterização (A1/B1) (B1/ C1)		
Tempo (min)	Temp. (C°)	Taxa	Tempo (min)	Temp. (C°)	Taxa
RT			RT		
192	600	3K/min	135	700	5K/min
282	600	1h patamar	195	700	1h patamar
382	1100	5K/min	305	810	1K/min
410	1380	10K/min	415	1360	5K/min
530	1380	1h patamar	655	1360	4h patamar
620	25	15K/min	744	25	15K/min
Tempo total – 10,4h			Tempo total – 12,4h		

O ciclo aplicado às junções metalo-cerâmicas foi desenvolvido e adaptado e esta descrito na tabela 10.

Tabela 10: Ciclos de sinterização aplicados às peças produzidas para o estudo das junções metal-cerâmica.

(a)		
Atmosfera de Hidrogênio		
Tempo das rampas (min)	Temp (°C)	Taxa K/min
RT - 25°C		
192	600	3
282	600	Patamar 90 min
382	1100	5
410	1350	9
470	1350	Patamar 60 min
922	25	3
Tempo total - 15,36h		

4.4 – CARACTERIZAÇÃO

4.4.1 – Caracterização quanto às propriedades mecânicas

Os corpos de prova de tração foram testados em uma máquina de testes universal para realização de ensaios de tração, da marca **TENSOR**[®] figura 18, sob um carregamento de 2mm/min para ambos os tipos de conexão, metal-cerâmica e bi-metálica. Os parâmetros inicialmente setados ao equipamento foram uma força inicial de 1N e uma força limite máxima de 1600N.

Um número mínimo de 5 corpos de prova de cada condição bi-metálica foram tracionados. Para a caracterização as junções metal-cerâmica, foram ensaiados 80 corpos de tração da combinação (**G/A3**), manufacturados via sistema ligante à base de Poliamida (propriedade da empresa IMETA). Também foram ensaiados 40 corpos de prova da mistura (**G/A3+2%D1**). Os resultados mecânicos referentes a ambos os tipo de junções é apresentado pelo capítulo (5.3).



Figura 17: **Cpt** sinterizados, combinação (**G/A3**) produzidos a base do sistema ligante IMETA. (parte clara metal, parte escura cerâmica)



Figura 18: Disposição dos **Cpt** nas garras do equipamento universal de tração utilizado na caracterização mecânica das junções bi-metálicas e metal-cerâmica.

4.4.2 – Caracterização microestrutural

As análises das interfaces de conexão, região onde ocorre o contato e a interdifusão entre os materiais, foi realizada através de microscopia óptica. Algumas superfícies de fraturas foram investigadas através de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) **LEO 438 VP** (LEO Electron Microscopy Ltd., Cambridge UK.). Foi utilizada, associada ao microscópio eletrônico, uma sonda para análise de composição química via espectro de energia dispersiva de raios X conhecida por (EDX *Energy dispersive x-ray*) modelo **INCAx Sigh** fornecido pela empresa Oxford Instruments. As imagens e espectros, bem como os resultados e inferências alcançados através destas análises estão descritos nos capítulos (5.1), (5.5), (5.4.1).

4.4.3 – Caracterização por análises térmicas

O comportamento, durante a sinterização dos materiais utilizados nesta pesquisa foi caracterizado através de um dilatômetro modelo **TMA 801** (BAHR Thermo Analysis). O sistema ligante foi extraído das peças inicialmente em uma etapa química e posteriormente em uma etapa térmica. As peças foram pré-sintetizadas a uma temperatura em torno de 850°C, objetivando evitar possíveis distorções geradas pela haste, uma vez que o sistema trabalha na vertical, e distorções foram previamente observadas.

4.4.4 – Tomografia computadorizada aplicada às junções metal-cerâmica

A tomografia computadorizada nos permite observar através dos componentes revelando a presença de defeitos internos. O equipamento fornece uma seqüência de lâminas que podem ser convertidas em uma figura 3D. Este equipamento foi empregado na verificação das peças metal-cerâmica produzidas via sistema ligante à base de parafina B1. O uso deste equipamento foi empregado

no intuito de detectar falhas na interface, o que será explicitado no decorrer do escopo deste trabalho.

4.4.5 – Termografia de Infravermelho aplicada a junções metal-cerâmica

Uma câmera capaz de coletar espectros de infravermelho foi utilizada na caracterização de junções entre cerâmicas e metais. Este equipamento modelo **AGEMA 900** nos permite uma visão mais clara da zona de acúmulo de tensões, em função das diferentes condutividades térmicas, geradas durante o resfriamento. Os resultados desta análise estão descritos no capítulo (5.6).

5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 – CARACTERIZAÇÃO DA INTERFACE DE JUNÇÕES METAL-CERÂMICA

As figuras 19 e 20 apresentam as conexões alcançadas pelas peças produzidas via injetora HEK, utilizando misturas preparadas através do sistema ligante à base de parafina B1. Verificou-se que tais junções, baseadas no sistema ligante B1 apresentaram trincas catastróficas ao longo de toda a peça impossibilitando a união entre os materiais, via interdifusão para este experimento. Atribuiu-se este comportamento ao fato de a mini-injetora de bancada **HEK**, figura 15, não aplica pressão de empacotamento, também conhecida por pressão de recalque, etapa padrão em injetoras industriais, figura 2, comprometendo a densidade final dos corpos de prova. Por esta razão não foi possível a realização de caracterizações posteriores à estes corpos de prova. Apesar deste comportamento ter sido atribuído a limitações do equipamento, Ingrund Ph. [34] já havia concluído que o sucesso da co-sinterização está diretamente relacionado ao tamanho da interface. Segundo Ingrund áreas diminutas levam a maiores tolerâncias com relação a diferenças na retração de cada material. Desta maneira acredita-se que o comportamento apresentado por estes corpos de prova tenha sofrido ambas as influências.

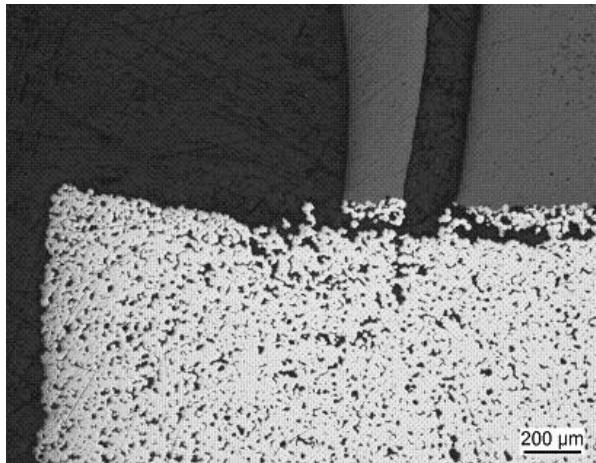


Figura 19: Micrografia de uma interface (G/F1) baseada no sistema ligante B1, e manufaturada via injetora de bancada HEK.

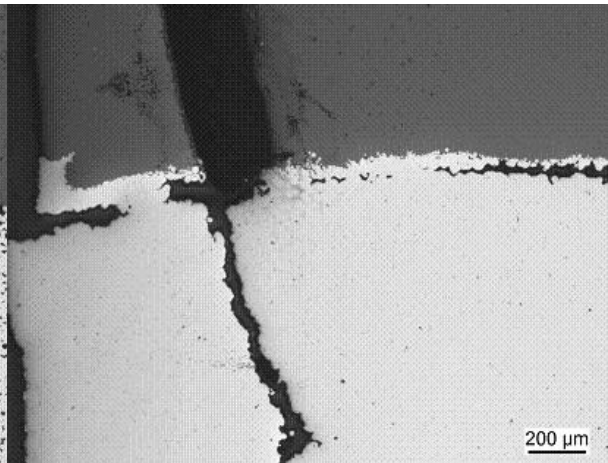


Figura 20: Micrografia de uma interface (G/E2) baseada no sistema ligante B1 e manufaturada via injetora de bancada HEK.

5.2 – ANÁLISE DILATOMETRICA

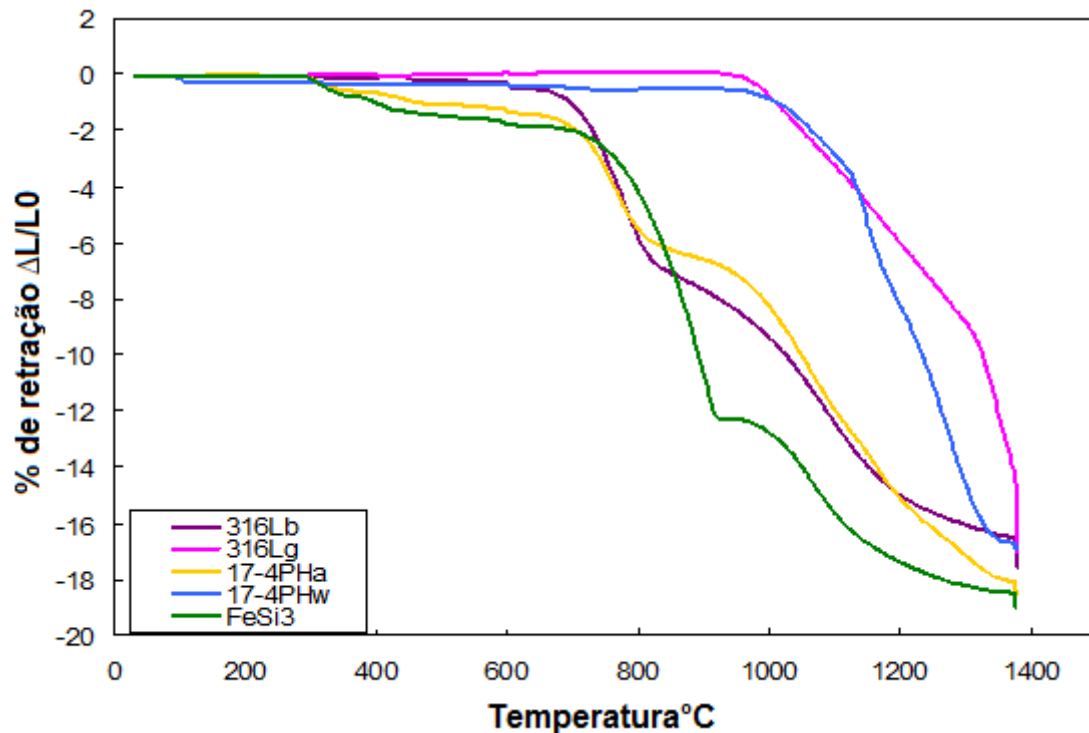


Figura 21: Dilatometria realizada em peças produzidas via misturas CATAMOLD. Ciclos sob hidrogênio a uma taxa de 10K/mim e uma temperatura máxima de 1380°C com patamar a temperatura máxima de 1h [32].

O conjunto de curvas mostrado na figura 21 apresenta o comportamento de retração das peças produzidas através de misturas CATAMOLD. Torna-se evidente

que as misturas **(B1)** 316Lb, **(A1)** 17-4PHa (série especial para superfícies de alta definição) e **(C1)** FeSi₃, bem como as misturas 316Lg e 17-4PHw (série padrão), ambas as séries desenvolvidas via técnica de liga mestre, *master alloy* possuem extrema similaridade quanto aos comportamentos de retração, fator este que auxilia na escolha das junções.

O comportamento durante a etapa de sinterização, apresentado pelas peças produzidas via misturas **(A3)** e **(B2)** demonstrou também grande similaridade entre as características de cada material com relação às taxas de retração e retração total. Este comportamento atribuiu-se ao fato das misturas utilizarem o mesmo sistema ligante e possuírem o mesmo tamanho de partícula.

As curvas mostradas na figura 22 apresentam os comportamentos de retração encontrados para as misturas **(G)** e **(A2)**, preparadas com o sistema ligante à base de Poliamida, utilizadas no estudo das junções metal-cerâmica.

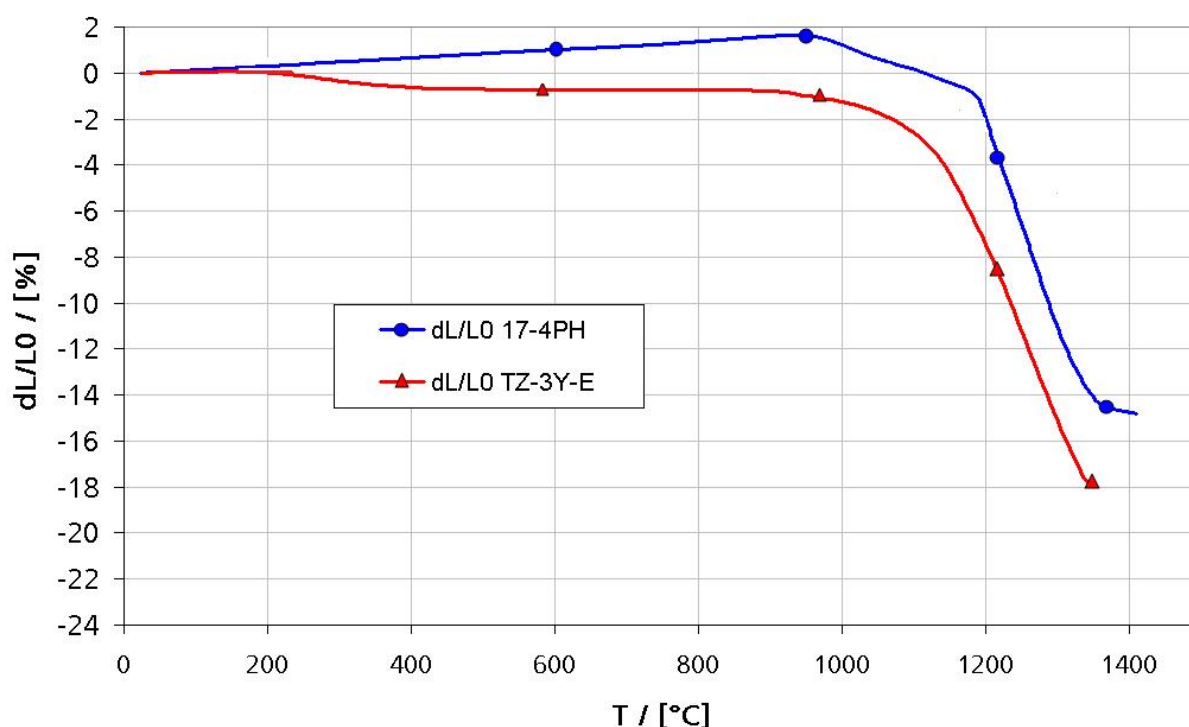


Figura 22: Comportamento apresentado durante a etapa de sinterização pelas peças produzidas a partir de misturas utilizando o sistema ligante à base de poliamida, utilizados no estudo das junções metal-cerâmica [17].

Extrema similaridade foi encontrada também entre os comportamentos dos materiais, preparados para o estudo das junções metal-cerâmica, durante o estudo da etapa de sinterização dos corpos de prova.

5.3 – CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA

5.3.1 – Resultados de tração obtidos a partir das peças produzidas via mistura (A2)

Todos os corpos de prova bi-metálicos injetados a partir da mistura **(A2)** foram manufaturadas através da rota de processamento seqüencial. Os resultados de resistência máxima e alongação com seus respectivos desvios padrões são apresentados nas figuras 23 e 24.

Os resultados foram analisados estatisticamente segundo análise de variância com 95% de significância. A análise de variância determinou se havia diferença entre as médias. Após verificar se haviam médias diferentes ou não, a análise estatística de TUKEY determinou quais médias divergiam das demais.

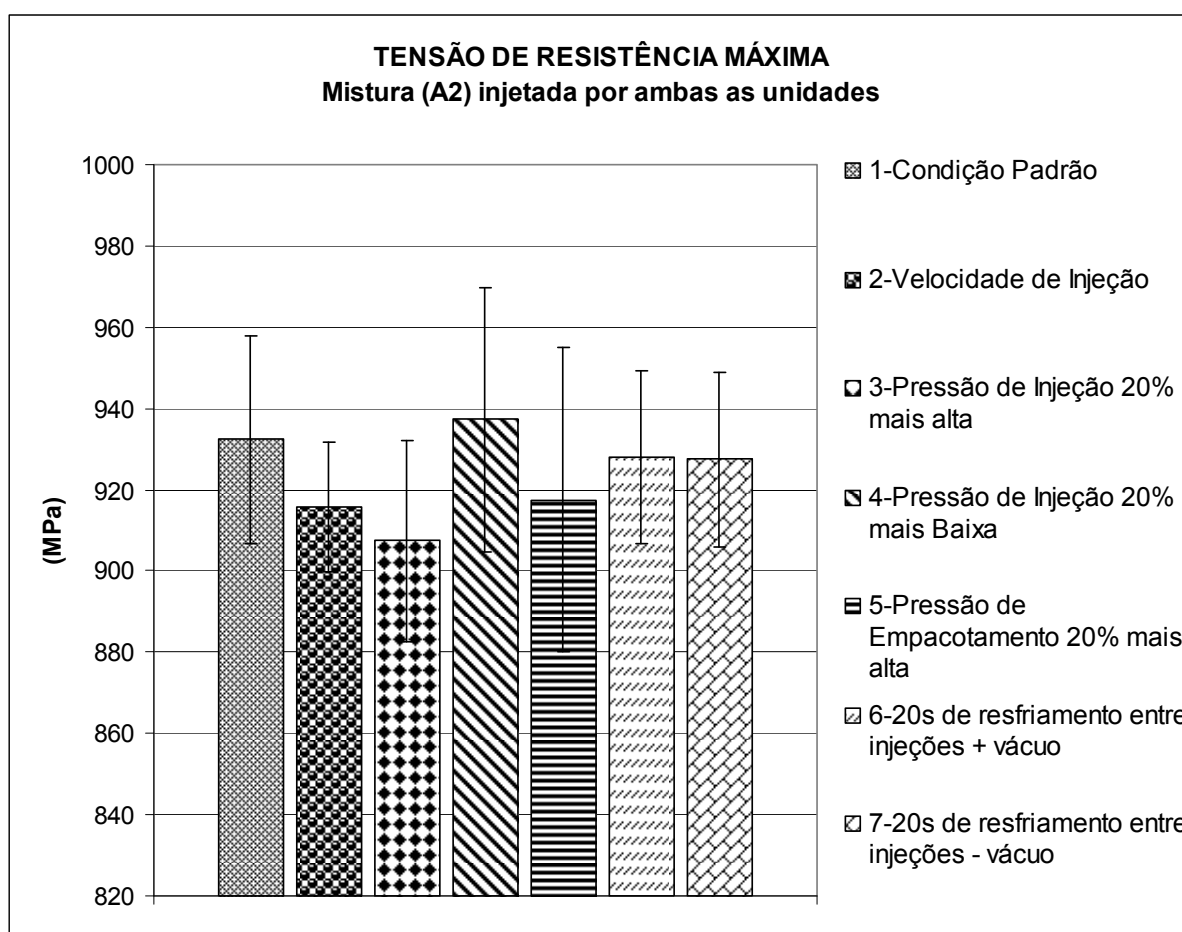


Figura 23: Tensões de resistência máxima, encontradas para as variações aplicadas aos parâmetros de injeção utilizados na produção de corpos de prova de tração a partir da mistura **(A2)**.

As ferramentas estatísticas determinaram que não existe diferença entre as médias para os valores de resistência máxima, encontrados via teste de tração, para os corpos de prova bi-metálicos produzidos através da mistura **(A2)** injetada por ambas as unidades injetoras.

Todavia as análises de variância e de TUKEY mostraram que duas das médias de alongação, para estas mesmas condições, diferem das demais. São estas as condições 3 e 4. Apesar destes dois valores divergirem dos demais, ainda não são conclusivos a ponto de destacar estas duas condições. Estes dois blocos diferenciados apresentados pela figura 24, caracterizam apenas tendências.

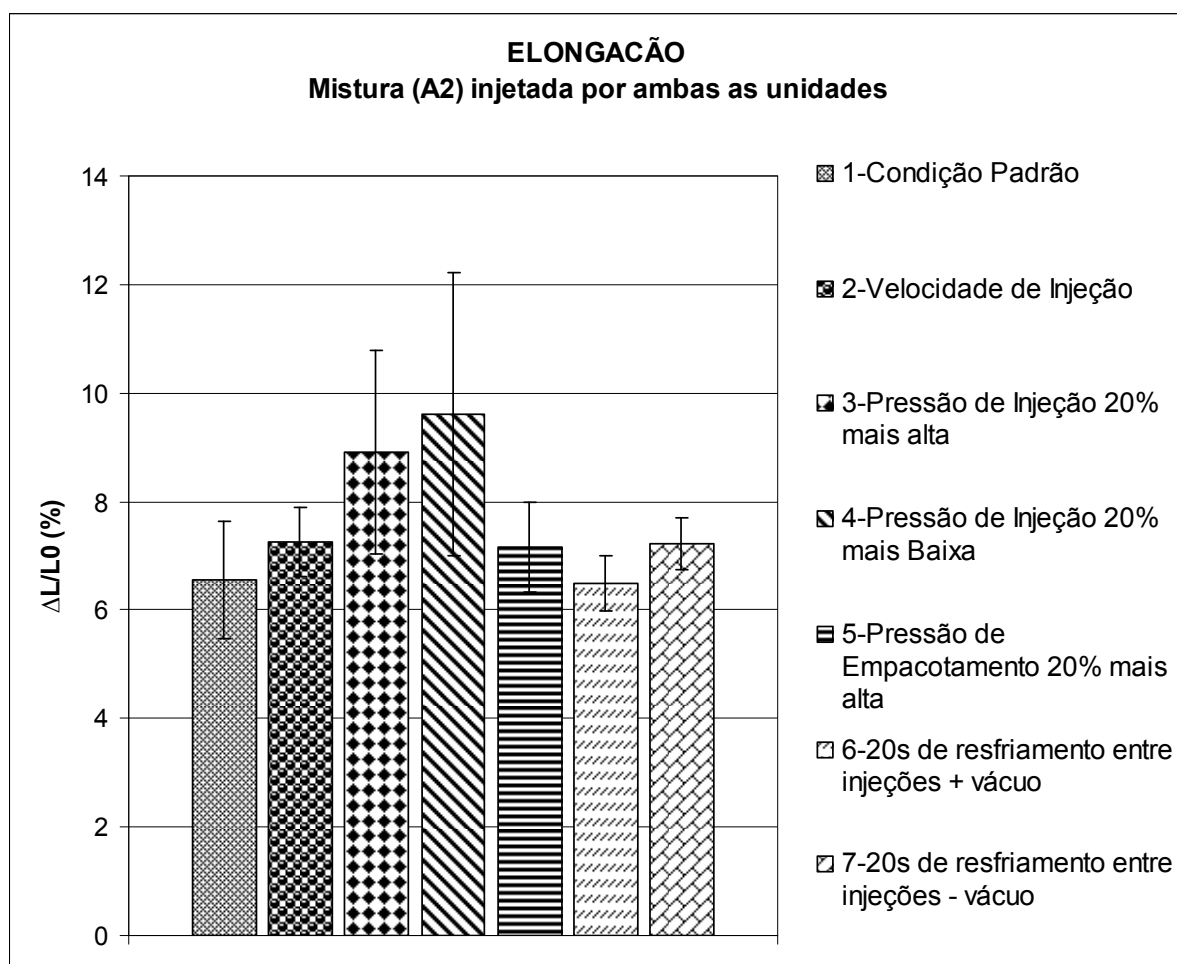


Figura 24: Elongações máximas, encontradas para as variações aplicadas aos parâmetros de injeção utilizados na produção de corpos de prova de tração, a partir da mistura **(A2)**.

5.3.2 – Resultados de tração obtidos a partir de peças produzidas via misturas (A3) e (B2)

Os **Cpt** produzidos a partir das misturas **(A3)** e **(B2)** foram injetados através de ambas as rotas de injeção, via seqüencial e em paralelo, com a intenção de comparar ambas as rotas de processamento. A utilização de um sistema de evacuação foi também estipulada como uma das variações de parâmetro do processo como foi apresentado nas tabelas 7 e 8.

As figuras 25 e 26 apresentam os resultados encontrados através destes experimentos. Segundo as análises estatísticas o valor médio de resistência mecânica máxima, referente ao bloco 20 difere dos demais. Todas as médias de valores de alongação não diferem significativamente.

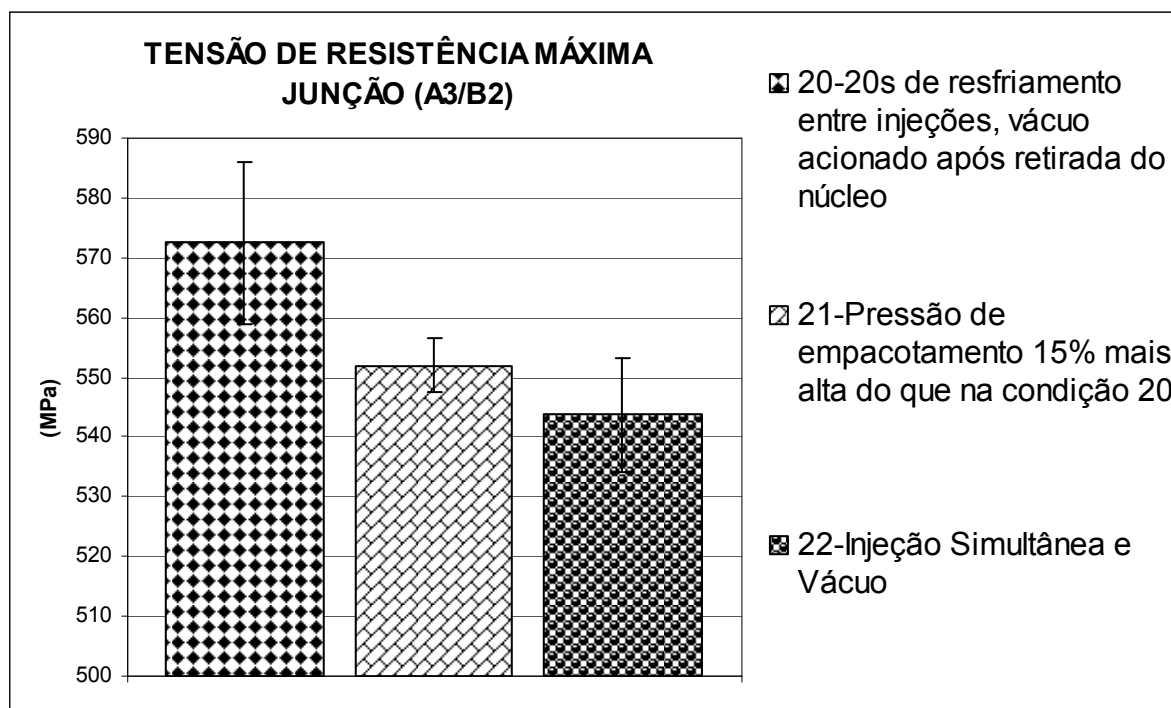


Figura 25: Tensões de resistência máxima, encontradas para as variações aplicadas aos parâmetros de injeção utilizados na produção de corpos de prova de tração a partir da junção **(A3/B2)**.

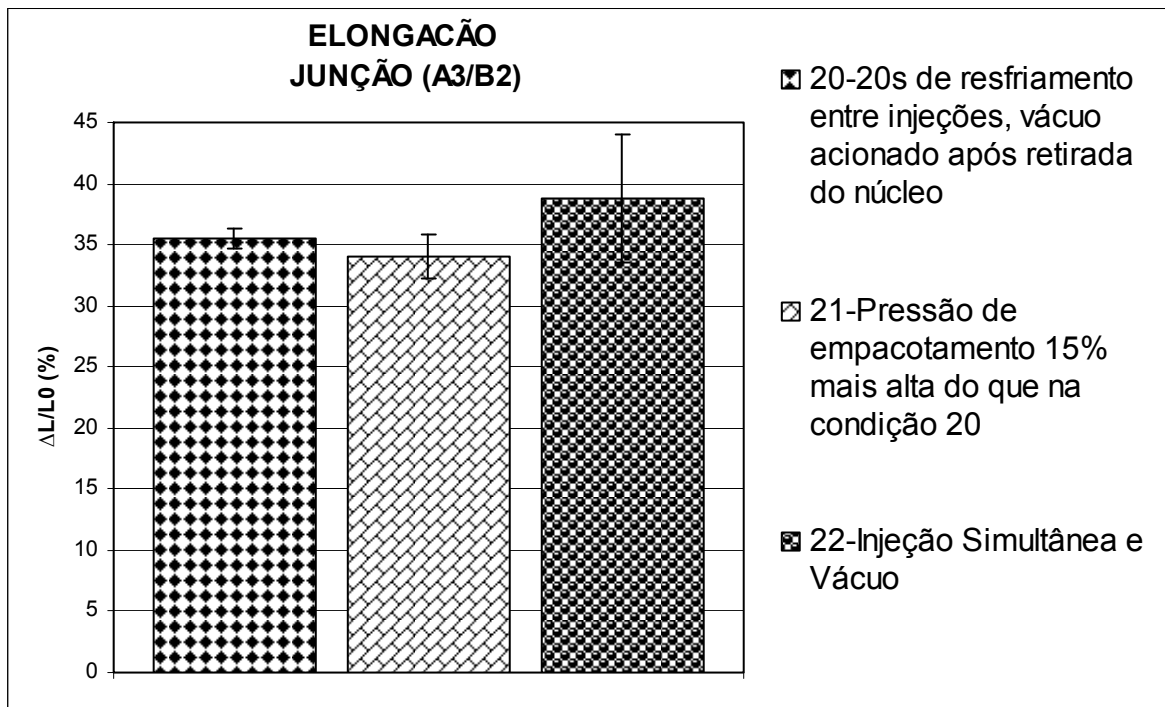


Figura 26: Elongações máximas, encontradas para as variações aplicadas aos parâmetros de injeção utilizados na produção de corpos de prova de tração a partir da junção **(A3/B2)**.

Os valores de elongação encontrados na faixa de 35 % para as junções **(A3/B2)** não são altos, entretanto ainda são considerados como regulares.

5.3.3 – Resultados de tração obtidos a partir de peças produzidas via misturas (A1), (B1) e (C1)

Os gráficos mostrados nas figuras 27 e 28 apresentam os resultados de tração e elongação para os corpos de prova manufaturados a partir de junções **(A1/B1)** e **(B1/C1)** respectivamente. Segundo as análises estatísticas, nenhuma das médias encontradas, para os valores de resistência máxima e elongação, referentes às combinações utilizando misturas BASF, são significativamente diferentes.

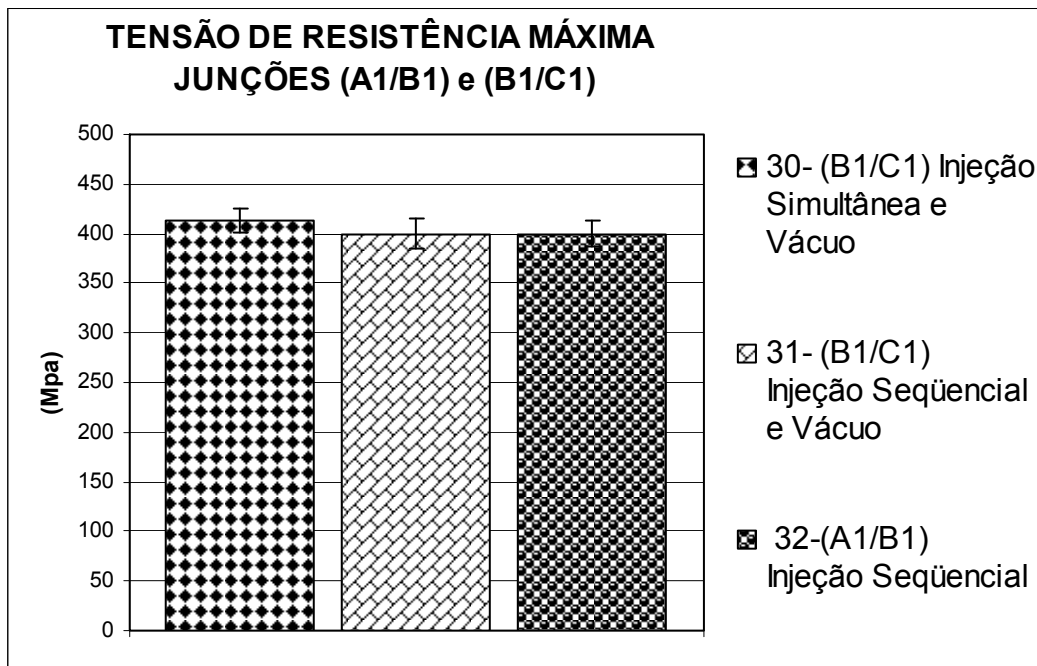


Figura 27: Tensões de resistência máxima, encontradas para as variações aplicadas aos parâmetros de injeção utilizados na produção de corpos de prova de tração a partir das junções (A1/B1) e (B1/C1).

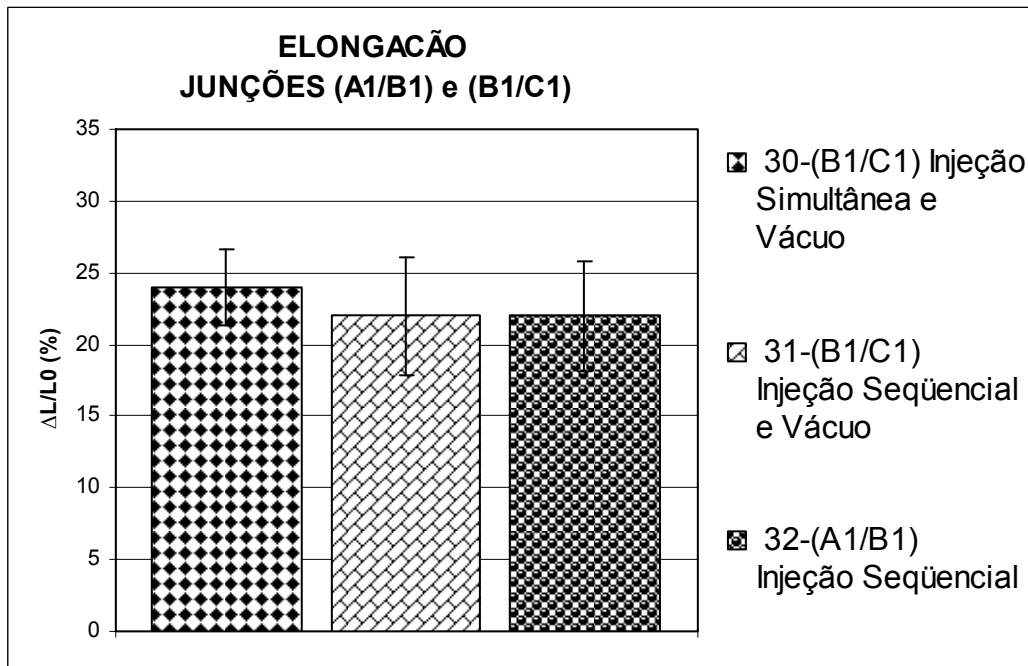


Figura 28: Elongações máximas, encontrada para as variações aplicadas aos parâmetros de injeção utilizados na produção de corpos de prova de tração a partir das junções (A1/B1) e (B1/C1).

Em função dos valores de resistência máxima, bem como dos valores de alongação, encontrados para os **Cpt** manufaturados a partir da mistura (A2) via rota

de injeção seqüencial, acredita-se que mudanças individuais dos parâmetros de injeção, não levam a mudanças significativas das propriedades mecânicas. Estes resultados levam a crer que somente variações de parâmetros combinadas exerceriam efeitos significativos, otimizando ou reduzindo as propriedades mecânicas em função da qualidade da interface. Por esta razão, somente um delineamento experimental relacionado aos parâmetros de injeção determinaria as melhores ou piores, variações combinadas.

Todos os **Cpt** manufaturados para o estudo das junções bi-metálicas apresentaram resultados de tensão máxima e alongação em coerência com os obtidos em literatura. A resistência mecânica e alongação especificadas em literatura [12] [41] para o aço inoxidável AISI 316L, presente nas misturas **(B1)** e **(B2)**, processado via PIM são de 510MPa e 50% respectivamente. Estes valores estão em completa concordância com os valores encontrados experimentalmente. No caso dos **Cpt** processados a partir da mistura **(A2)**, a qual contém o aço inoxidável AISI 17-4PH, os resultados de tensão de ruptura e alongação máxima também estão em concordância com os valores encontrados em literatura que são de (>950Mpa) e (>5%) respectivamente [11] [43].

Foram ensaiados um total de 75 corpos de prova de tração para o estudo das junções bi-metálicas. Em 7 condições diferentes, englobando como uma destas condições todas as variações referentes a mistura **(A2)**. Apenas uma condição apresentou um comportamento atípico em relação às demais. Na condição 32 referente a junção **(A1/B1)**, produzida via rota de injeção seqüencial, todas as amostras romperam muito próximo à interface. Apesar desta condição ter apresentado este comportamento particular, isto não veio a interferir nas propriedades mecânicas, nem mesmo no percentual de alongação destes corpos de prova. Este comportamento foi atribuído a defeitos na interface, originados durante o processo.

5.3.4 – Estudo das propriedades mecânicas em Cpt produzidos via junções metal-cerâmica

Em virtude do comportamento frágil apresentado pelos materiais cerâmicos, sua resistência mecânica está diretamente ligada à presença de defeitos. Por esta

razão, análises estatísticas são freqüentemente empregadas no estudo de propriedades mecânicas em materiais cerâmicos. Uma das ferramentas estatísticas mais comumente utilizadas para a caracterização dos materiais cerâmicos é a análise estatística segundo Weibull. Os resultados dos ensaios mecânicos obtidos a partir das junções metal-cerâmica estão presentes na figura 29 os quais foram tratados segundo o delineamento estatístico de Weibull.

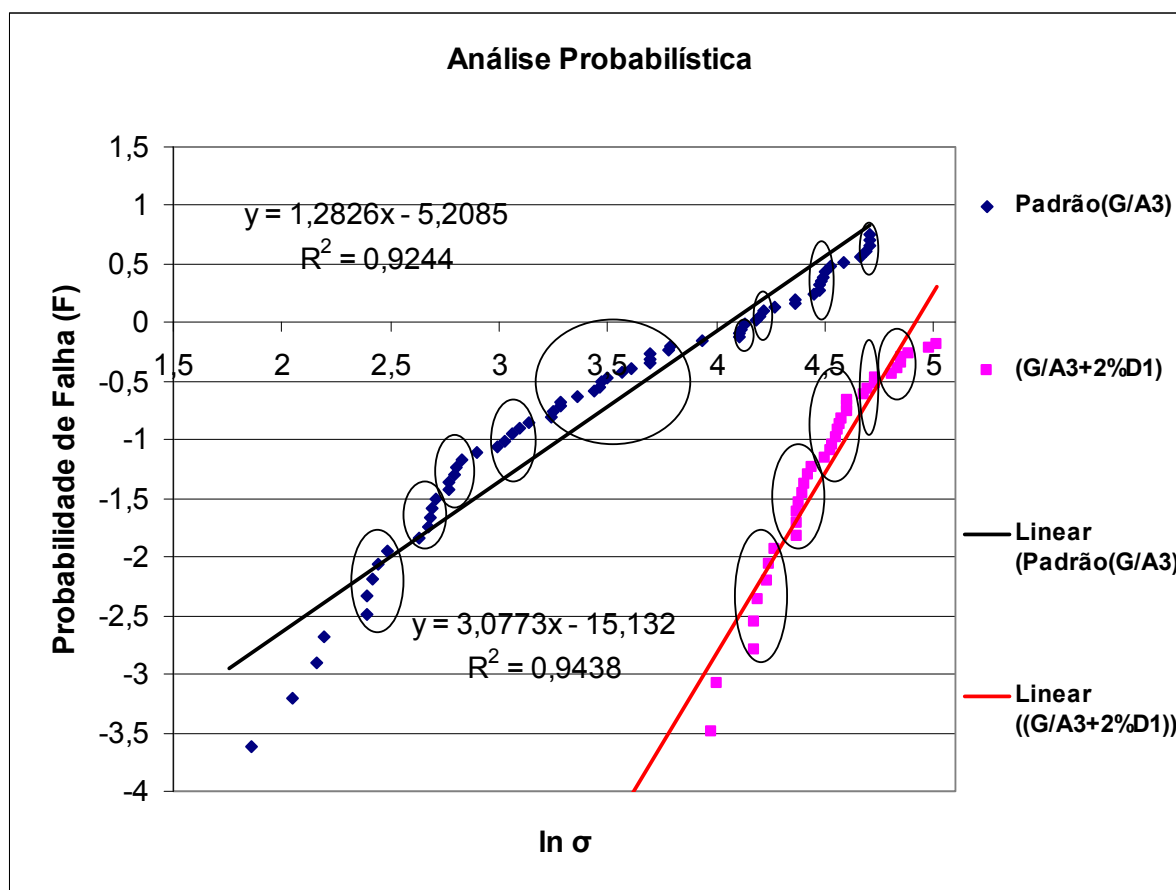


Figura 29: Comparação entre as curvas de resultados mecânicos obtidos a partir de Cpt produzidos via junções (G/A3) padrão e (G/A3+2%D1).

Os resultados apresentados na figura 29 são referentes às combinações (G/A3) padrão e (G/A3+2%D1) que utilizam o sistema ligante a base de poliamida. Aplicando a análise probabilística segundo módulo de Weibull em todas as amostras, 63% das peças produzidas via mistura padrão irão romper antes de alcançar 58MPa, apresentando um coeficiente de Weibull $m=1,28$. Todavia, verifica-se que a curva apresenta várias populações diferentes, compondo uma distribuição multi-modal, onde cada população representa um tipo de defeito específico. Os

defeitos mais severos são caracterizados pelas populações com menor inclinação segundo o eixo horizontal, e os defeitos de menor impacto caracterizados pelas populações com inclinação tendendo a 90°C. O módulo de Weibull que está diretamente ligado a inclinação da curva, expressa a dispersão dos resultados, quanto mais verticalmente inclinada a curva, maior o módulo de Weibull e menor é a dispersão. Os resultados obtidos a partir da mistura padrão são tidos como comuns se considerarmos que a linha de solda atua como uma secção transversal inteira sujeita à ação de defeitos críticos, como exemplificados na figura 30.

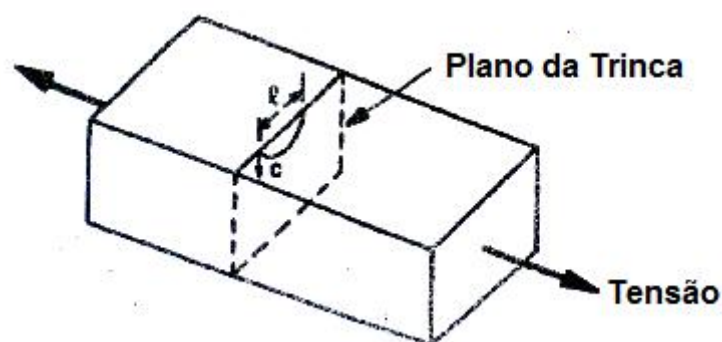


Figura 30: Representação do comportamento da interface em junções metal-cerâmica [31 modificado].

Os resultados alcançados pela condição (**G/A3+2%D1**), mostraram que a adição do elemento titânio provoca alterações significativas na interface, com relação análise estatística segundo Weibull, bem como a reprodutibilidade do sistema. Estes resultados confirmam a otimização acarretada pela redução dos ângulos de contato entre as partículas de ambos os materiais e conseqüente aumento da molhabilidade, ocasionado pela adição de titânio. Para esta condição encontrou-se uma probabilidade de que 63% das peças irão romper antes de alcançar 136,7 MPa e um coeficiente de Weibull de $m=3,077$. Contudo estes valores não podem ser interpretados quantitativamente, apenas qualitativamente, com intuito de comparar as misturas, com e sem, a adição do elemento titânio. Isto se deve ao fato de que novamente a distribuição é multi-modal apresentando várias populações.

As principais populações em ambas as condições estão circuladas. Mesmo não podendo extrapolar os valores de m e de probabilidade de falha encontrados para as curvas como um todo, em função das diversas populações encontradas, é possível verificar que existe uma alteração significativa na curva referente ao

material onde titânio foi adicionado. Percebe-se que as classes de defeitos são menos severas e em menor número.

Infelizmente nenhuma das peças produzidas utilizando o sistema ligante à base de parafina B1 gerou uma interface com qualidade suficiente para que as peças pudessem ser caracterizadas mecanicamente. Estas amostras não mantiveram resistência mecânica a verde suficiente após extração química, via solvente orgânico (hexano), para que pudessem ser manuseadas, impedindo assim a seqüência de processamento bem como posteriores caracterizações. Este comportamento torna-se evidente na figura 31 onde Cpt, após extração química, aparecem completamente fraturados (a), e após sinterização estes se encontram completamente desconexos (b).

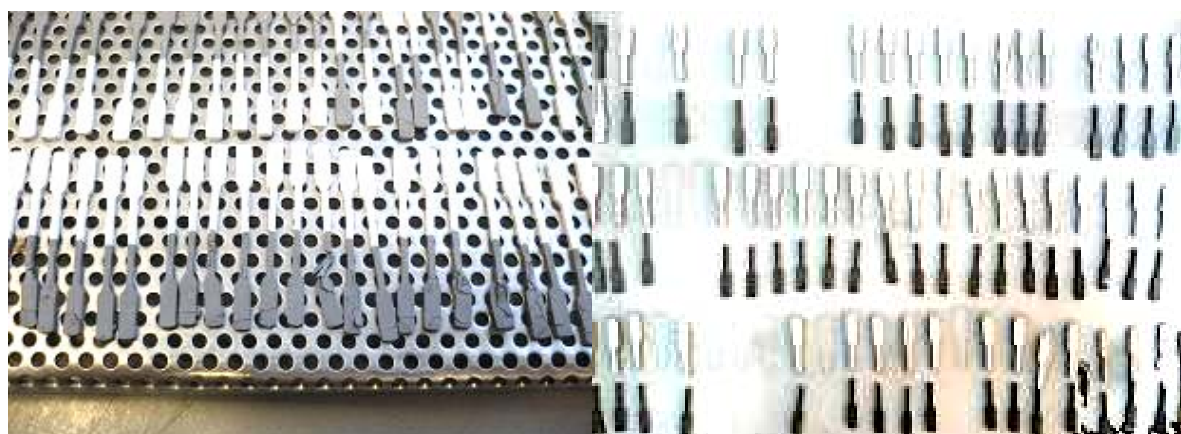


Figura 31: Corpos de prova de tração metal-cerâmica produzidos a partir do sistema ligante a base de parafina B1 a) após extração química e; b) após sinterização.

Outra evidência de que a utilização do sistema ligante B1, na taxa ao qual foi utilizado, não proporciona as características necessárias para o desenvolvimento destes tipos de junções, transpareceu durante o processo de injeção de misturas preliminares. Nota-se uma grande quantidade de pó metálico depositada em um dos bicos de injeção. Este comportamento, apresentado na figura 32, é encontrado quando existe segregação do pó em relação ao sistema ligante. Este comportamento pode ser creditado a uma baixa viscosidade do sistema como um todo.

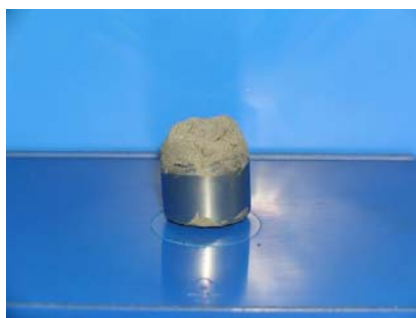


Figura 32: Pó segregado no bico de injeção durante a etapa de manufatura de misturas preliminares.

5.4 – CARACTERIZAÇÃO MICROESTUTURAL

5.4.1 – Caracterização via microscopia óptica (MO) de junções bi-metálicas

A caracterização microestrutural das junções bi-metálicas mostrou que todas as condições apresentaram interfaces livres de defeitos ou anomalias críticas macroscópicas passíveis de contrapor os resultados mecânicos obtidos. Na figura 33, pode-se observar a micrografia de uma junção **(B1/C1)** sinterizada.

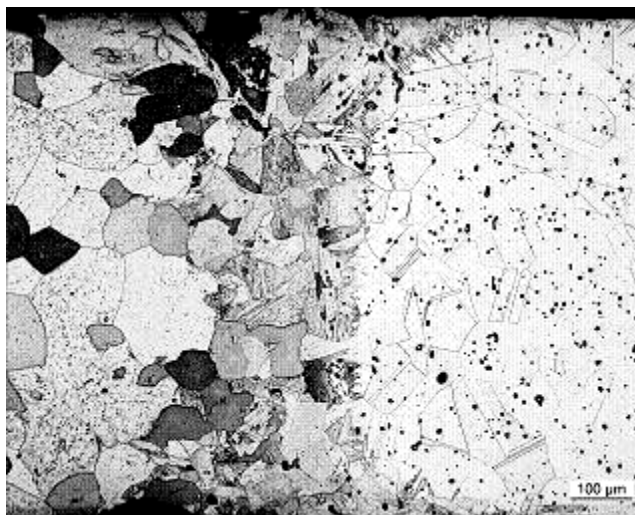


Figura 33: Micrografia de uma interface **(B1/C1)** injetada via rota de injeção em paralelo. Lado esquerdo FeSi_3 lado direito 316L.

A micrografia presente na figura 33, referente a junção **(B1/C1)** é livre de defeitos macroscópicos. A interdifusão dos principais elementos de liga ocorre em ambas as direções $316\text{L} \leftrightarrow \text{FeSi}_3$, neste caso havendo uma maior movimentação

dos elementos Ni e Cr em direção ao FeSi3 e do elemento Si no sentido oposto, em direção ao 316L. A profundidade com que os principais elementos de liga se interdifundem em relação a linha de solda, pode ser descrita em função dos parâmetros de rede e coeficientes de difusão.

A utilização de uma sonda, EDX, capaz de medir a distância com que os principais elementos de liga se interdifundem nos materiais será abordada em detalhe no capítulo (5.5) no estudo das junções metal-cerâmica.

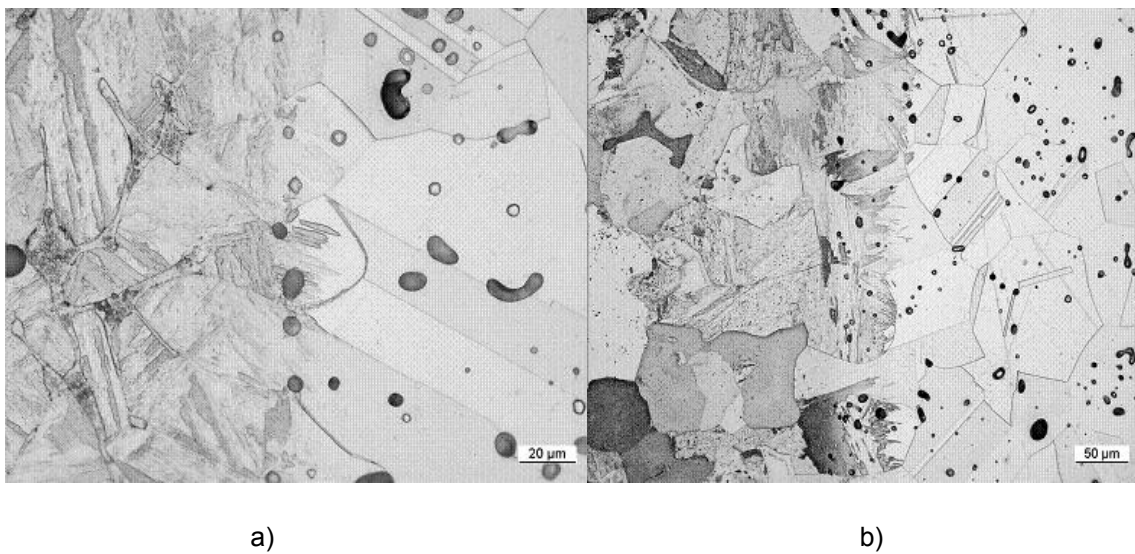


Figura 34: a) Micrografia da interface da junção (A1/B1); b) Micrografia da interface da junção (B1/C1).

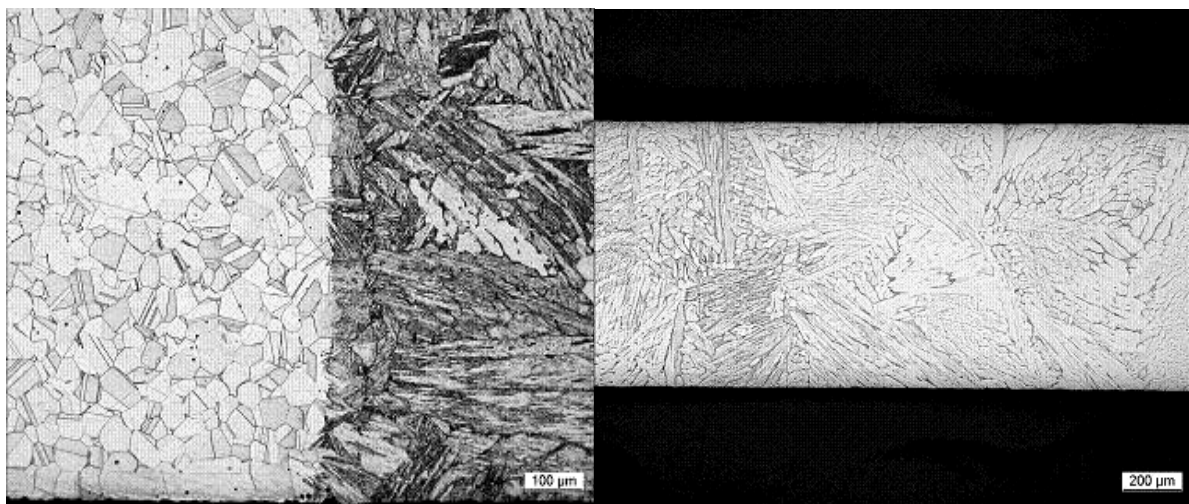


Figura 35: Micrografia de interface da (A3/B2) fabricada via rota de injeção seqüencial.

Figura 36: Junção (A2/A2), material único injetado via ambas as unidades injetoras.

Na figura 34 podemos notar, através de micrografias das interfaces das junções **(A1/B1)** e **(B1/C1)** que a interdifusão entre os materiais acontece de maneira intergranular, onde grãos com microestruturas diferentes se unem formando um gradiente entre os principais elementos de liga. A figura 36 apresenta a micrografia de uma interface produzida através da junção **(A2/A2)** injetada via ambas as unidades injetoras. Nota-se que não é possível identificar a interface porque os grãos cresceram juntos.

5.4.2 – Caracterização via microscopia óptica de junções metal-cerâmica

A sequência de figuras abaixo, mostra o aspecto visual das interfaces dos Cpt manufacturados a partir das misturas produzidos utilizando o sistema ligante a base de parafina B1. Nas figuras 37 e 38 torna-se ainda mais clara a relação do sistema ligante a base de parafina com presença de defeitos catastróficos na região metálica do corpo de prova. Estes defeitos ocorreram em função do carregamento proposto entre o sistema ligante e o particulado cerâmico durante a preparação das misturas. Este balanço desfavoreceu a parte metálica das conexões, resultando em um carregamento sólido extremamente baixo, de 50% em volume.

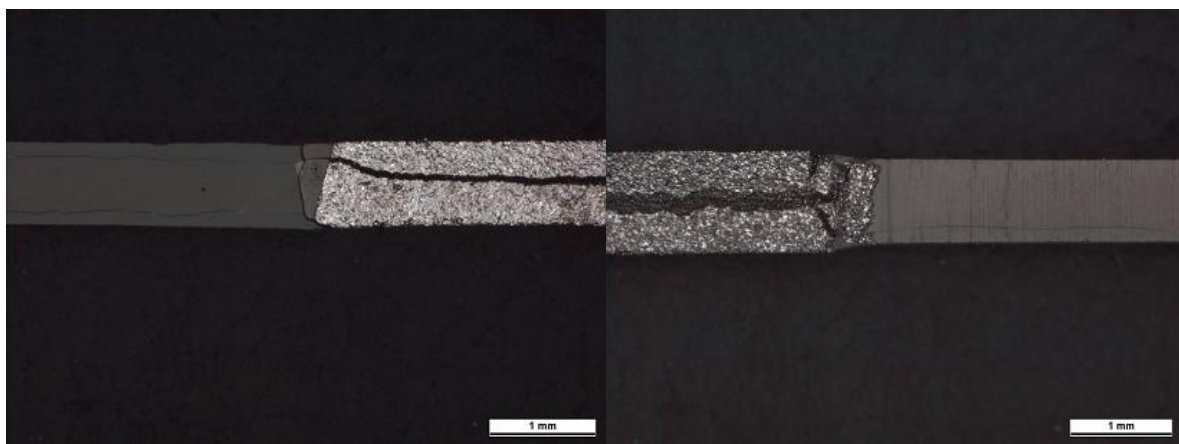


Figura 37: Cpt **(G/E2)**. Misturas produzidas com o sistema ligante à base de parafina.

Figura 38: Cpt **(G/E1)**. Misturas produzidas com o sistema ligante à base de parafina.

Como nas misturas apresentadas pelas fotos anteriores, as figuras 39 e 40 também apresentam o comportamento das interfaces encontrados para as misturas

(G/E2+1%D1) e (G/F1) respectivamente. Estas misturas também foram produzidas utilizando o sistema ligante a base de parafina.

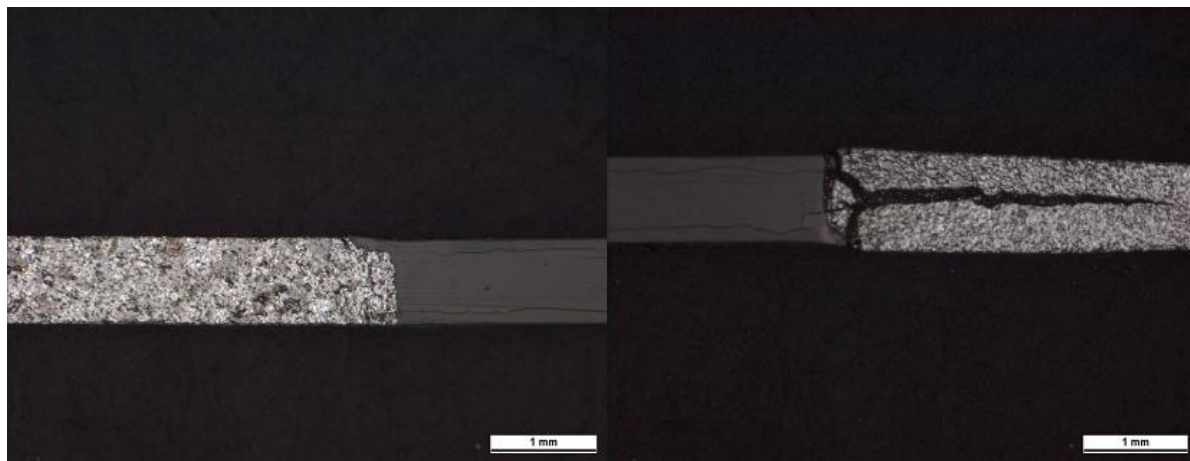


Figura 39: Cpt de uma junção (G/E2+1%D1). As misturas produzidas com o sistema ligante a base de parafina.

Figura 40: Cpt de uma junção (G/F1). As misturas produzidas com o sistema ligante a base de parafina.

Apesar da junção mostrada na figura 39 apresentar aspecto visual melhor do que as demais, esta não apresentou resistência mecânica suficiente para ser ensaiada.

5.4.3 – Caracterização das superfícies de fratura de Cpt bi-metálicos

Com o intuito de avaliar as conexões entre metais e obter um melhor entendimento a respeito das interfaces bi-metálicas, realizou-se um mapeamento dos pontos de fratura gerados via ensaio de tração. A figura 41 apresenta uma visualização do corpo de prova de tração e como este mapeamento foi pré-determinado.

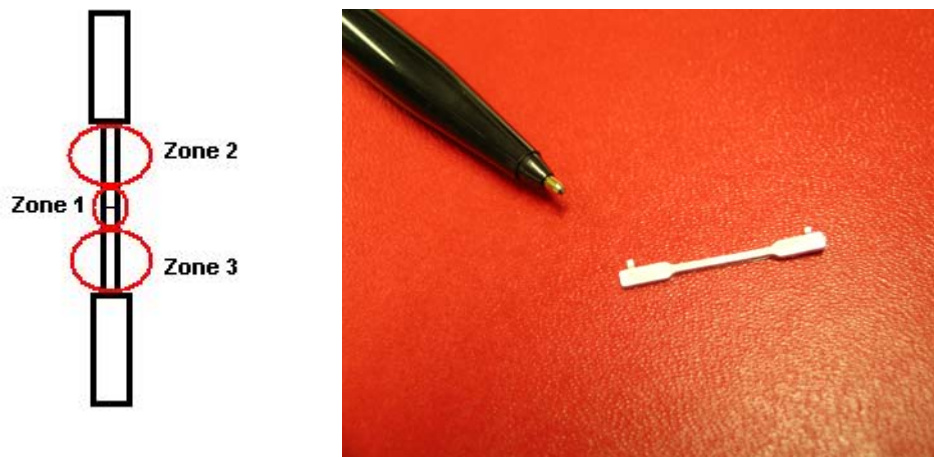


Figura 41: Divisão dos Cpt em zonas 1) Linha de solda; 2) Injetado verticalmente; 3) Injetado horizontalmente

A partir da análise do posicionamento da fratura em relação à interface podemos constatar que todos os 15 corpos de prova de tração, produzidos a partir da junção **(A3/B2)**, sob três diferentes condições, romperam na zona 3 referente a mistura **(B2)** que contém o aço inox AISI 316L.

Este comportamento está em concordância com o esperado visto que o aço inox 316L possui menor tensão máxima de resistência menor do que o aço inox 17-4PH, que é o material metálico contido nas misturas **(A2)**. As peças romperam quando o limite de alongação máximo do aço 316L foi alcançado.

Entretanto, os Cpt produzidos a partir da mistura **(A2)** apresentaram um comportamento randômico com 28 de 45 corpos de prova rompendo na zona 2 e 17 na zona 3. Estes resultados também estão dentro da conformidade uma vez que todos estes Cpt são oriundos da injeção de apenas uma mistura **(A2)** via ambas as unidades. Este comportamento também realçou que nenhuma das unidades injetoras possui preferência com relação à susceptibilidade de defeitos em função da sua disposição, sendo uma vertical e outra horizontal. Em tais uniões, por apresentarem completa difusão, não foi possível identificar a localização da interface de conexão como exposto na figura 36.

A maior parte dos corpos de prova produzidos a partir das misturas **(A1)**, **(B1)** e **(C1)** romperam na região 3, referente à mistura **(B1)** aço 316L. Contudo, de 17 corpos de prova ensaiados em 3 condições, 7 quebraram muito próximo à interface. Todas estas 7 amostras fazem parte da condição **(A1/B1)** injetados via

rota de injeção seqüencial. Este comportamento não influenciou as propriedades mecânicas desta combinação como já foi exposto anteriormente.

5.4.4 – Caracterização por microscopia eletrônica de varredura (MEV) aplicada a superfícies de fratura de Cpt bi-metálicos

A fractografia presente na figura 42 mostra a superfície de fratura de um Cpt produzido através da combinação **(A1/B1)** causada provavelmente pela inserção de defeitos críticos próximos a interface durante a etapa de injeção. Estes tipos de defeitos atuam como trincas gerando o acúmulo de tensões e a propagação dos mesmos. Neste caso em especial, a resultante mecânica não foi abalada, contudo, um plano preferencial de fratura foi criado. Estes defeitos podem ser exemplificados pela seta na figura 42 que destaca uma descontinuidade no plano de fratura em relação a estricção.

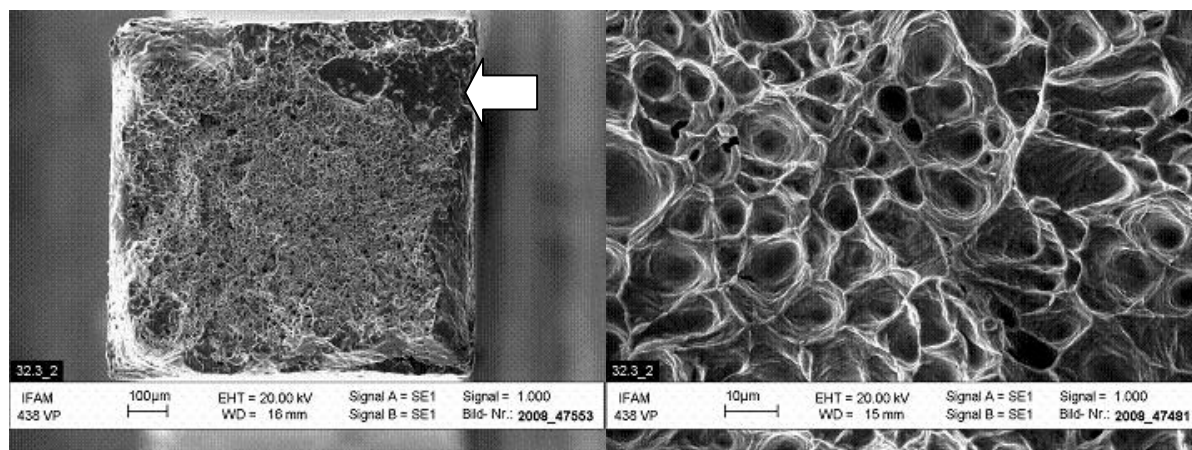


Figura 42: Superfície de fratura da junção **(A1/B2)** via MEV. A foto a direita apresenta a superfície plana de fratura em maior magnificação.

Pode-se também verificar alvéolos equiaxiais de tamanhos similares através da imagem amplificada da área plana de fratura à direita da figura 42. Esta é uma característica de superfícies de fratura dúctil.

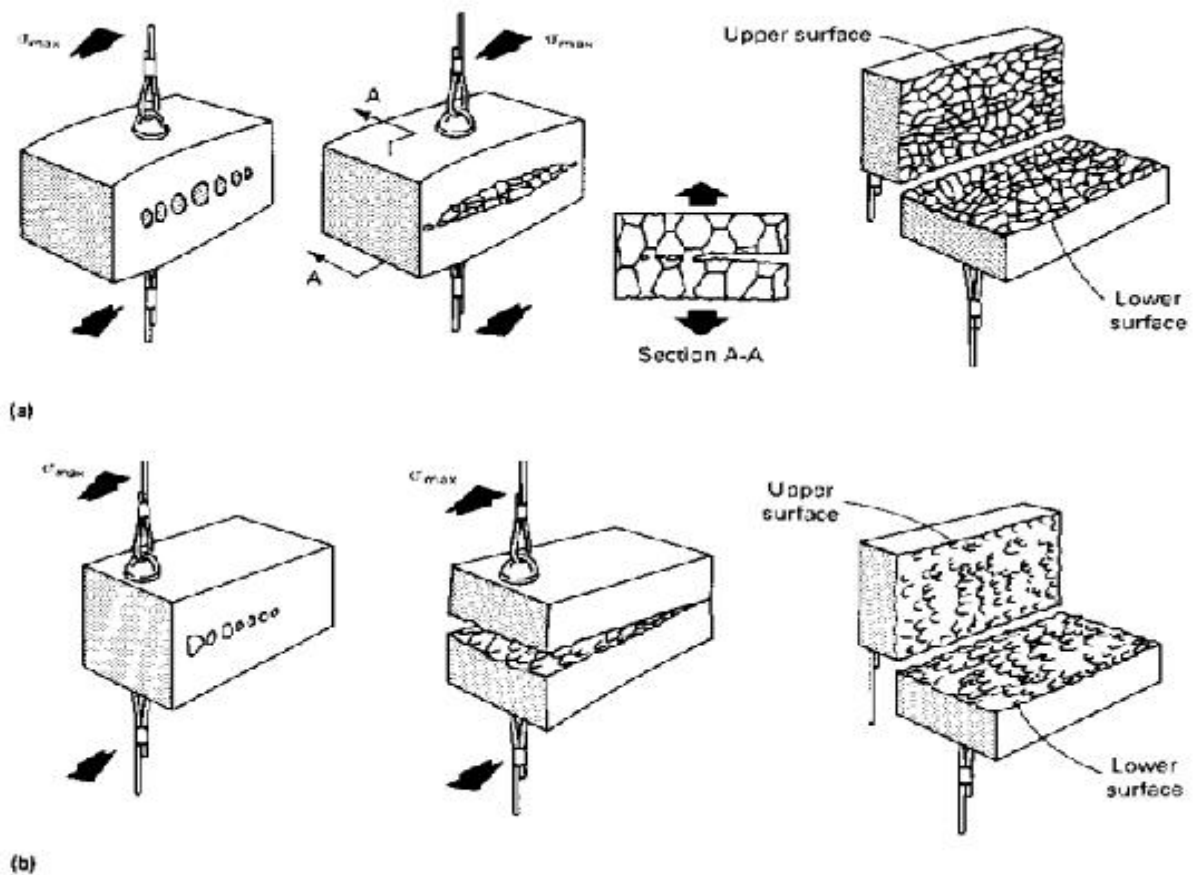


Figura 43: Influência da direção de tensão máxima (σ_{max}) na geometria dos alvéolos, gerada por coalescência de micro vazios. a) Sob tração uniaxial, alvéolos equiaxiais são formados em ambas as superfícies de fratura; b) Sob tensão de rasgamento alvéolos alongados formam superfícies de fraturas espelhadas [8].

A figura 43 mostra o comportamento de fratura sob diferentes solicitações. Pode-se interpretar a figura 43 (a), como o comportamento encontrado na superfície de fratura exposta na figura 42. Sob uma tensão uniaxial, a presença de um defeito pode influenciar nos resultados mecânicos levando o componente a falhar sem que este venha a alcançar sua elongação característica. Entretanto este não é o caso da condição 32 (**A1/B1**). Na condição 32, a presença de defeitos próximos a interface não interferiu nos resultados mecânicos ou de elongação, apenas gerou um plano preferencial de fratura.

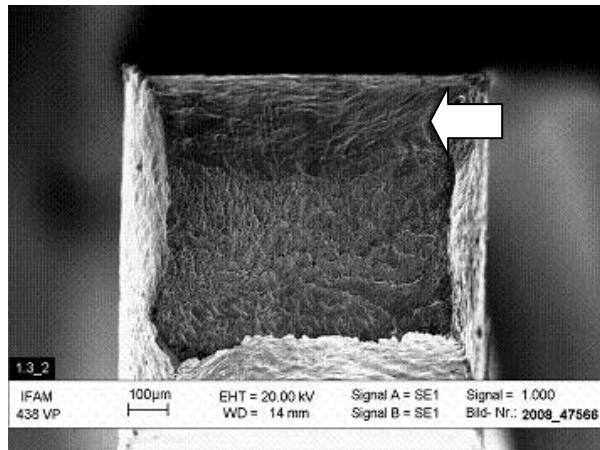


Figura 44: Superfície de fratura de Cpt produzido mistura **(A2)**. Alvéolos alongados.

A figura 44 apresenta uma superfície de fratura sob tensão uniaxial encontrada em corpos de prova produzidos a partir da junção **(A2/A2)**. Os alvéolos alongados presentes na região plana da fratura e realçados em maior magnificação pela figura 46, ajudam a identificar a direção de propagação da fratura.

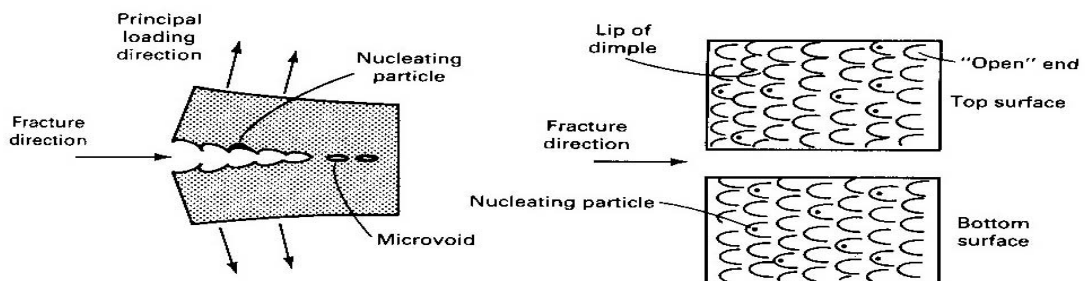


Figura 45: Alvéolos alongados sob tensão de rasgamento, fratura de rasgamento [8].

O comportamento de fratura sob rasgamento (*tearing*) presente na figura 44, possivelmente foi ocasionado por um desbalanceamento de tensões entre o equipamento e a amostra uma vez que os Cpt possuem uma área de secção transversal de 1 mm^2 .

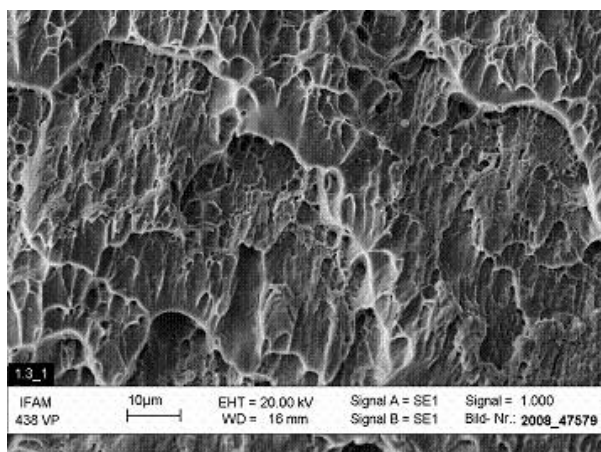


Figura 46: Superfície de fratura de corpo de prova produzido a partir da mistura **(A2)**, destacando o alinhamento dos alvéolos em função de uma fratura por rasgamento causada pelo desbalanceamento de cargas entre o Cpt e o equipamento.

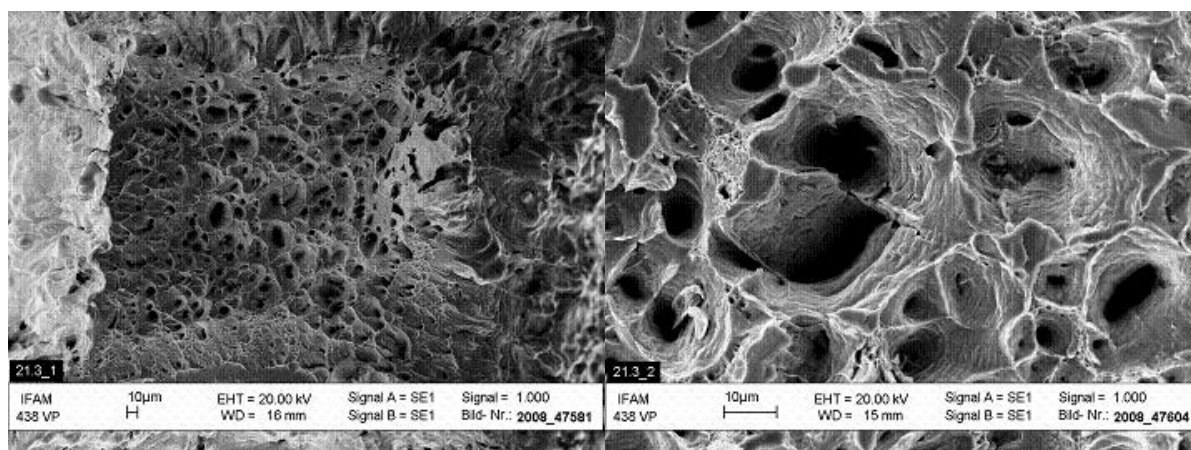


Figura 47: Superfície de fratura de um Cpt produzido a partir da junção **(A3/B2)**. Fratura via coalescência de micro vazios.

Figura 48: Junção **(A3/B2)** alvéolos menores dentro de alvéolos de tamanho moderado além da presença de alvéolos em facetas transgranulares.

As figuras 47 e 48 apresentam as superfícies de fratura encontradas em corpos de prova de tração produzidos a partir da junção **(A3/B2)** utilizando-se o sistema ligante a base de parafina.

5.5 – ANÁLISE DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA VIA ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS X (EDX) APLICADA A JUNÇÕES META-CERÂMICA

Através das análises de EDX pode se avaliar a profundidade com que os principais elementos de liga se interdifundem em relação a interface, e por consequência é possível estimar a força de coesão entre os materiais, vide cap. 3.6. Através da figura 49 é possível verificar a distância com que estes elementos se interdifundem.

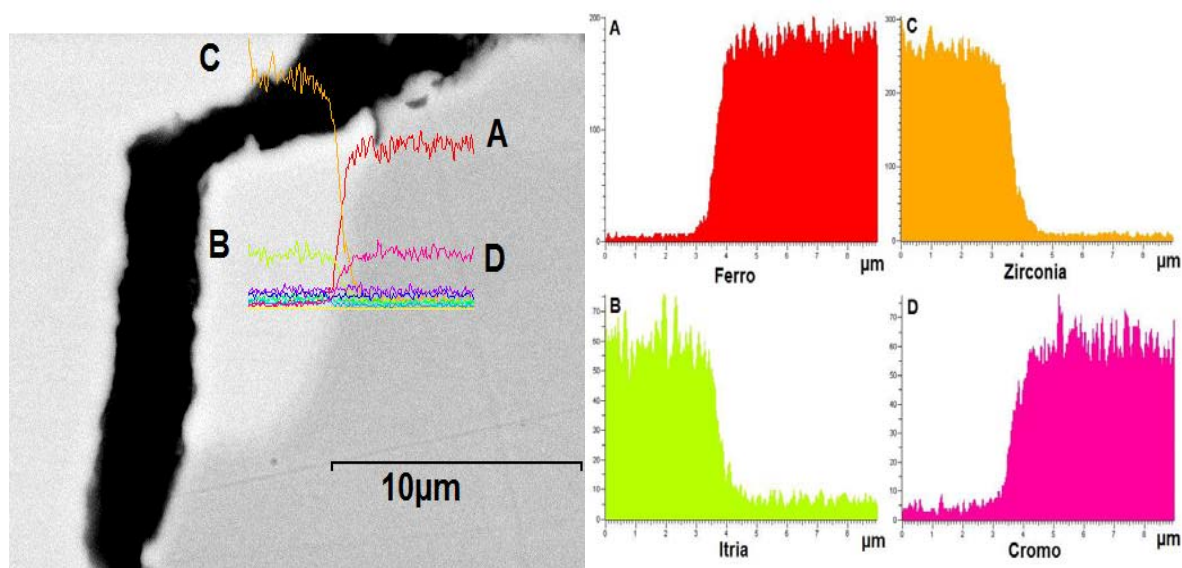


Figura 49: EDX via linha de varredura na interface de uma junção (G/E2).

A figura 49 apresenta qualitativamente, através de histogramas, os elementos que se interdifundem a partir da interface de conexão entre os materiais. Entre os principais elementos podemos verificar a presença dos elementos ferro e cromo se difundindo em direção ao material cerâmico e os elementos ítria e zircônio em direção a região metálica da interface.

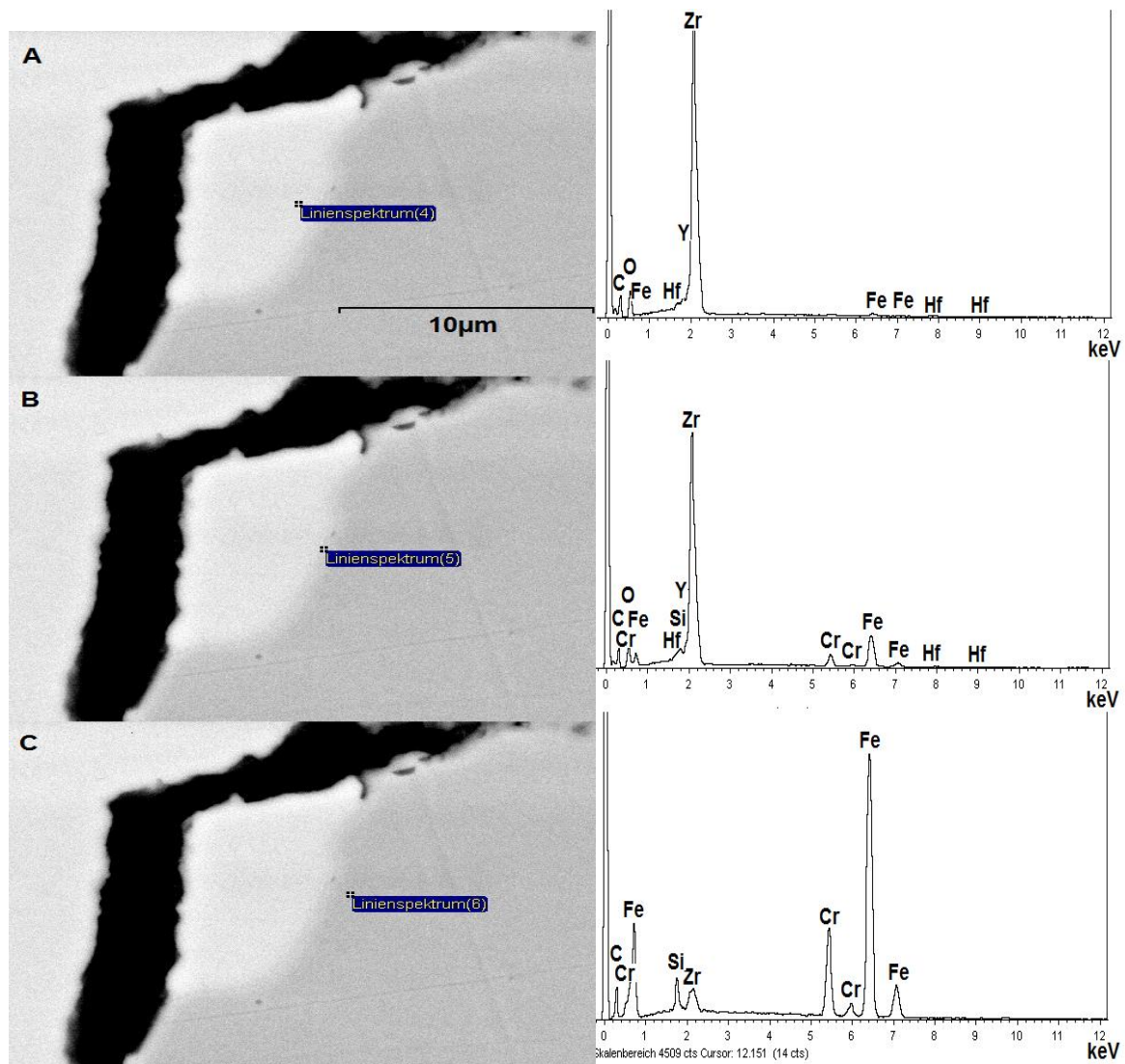


Figura 50: Análise pontual e quantitativa dos principais elementos de liga que se interdifundem a partir de uma interface metal-cerâmica, referente a junção (G/E2).

Um segundo método de análise a partir da técnica de EDX nos possibilita avaliar a transição dos elementos, quantificando os como na listagem abaixo.

(%)	O	Si	Cr	Fe	Y	Zr	Hf	Total
Ponto (A)	29.64	0.00	0.16	1.05	1.47	66.12	1.56	100.00
Ponto (B)	21.64	0.37	3.32	12.91	2.03	58.18	1.54	100.00
Ponto (C)	1.05	3.20	15.64	76.65	0.00	3.46	0.00	100.00

5.6 – TERMOGRAFIA DE INFRAVERMELHO APLICADA AO ESTUDO DAS JUNÇÕES METAL-CERÂMICA

A figura 51 apresenta o espectro de infravermelho captado por uma câmera especial (vide procedimento experimental cap. 4.4.5). As linhas que cruzam as peças correspondem ao caminho ajustado através do programa de operação do equipamento, para a determinação do perfil de temperaturas. O intervalo total de temperaturas, vinculado às respectivas cores, está representado pela barra lateral à direita.

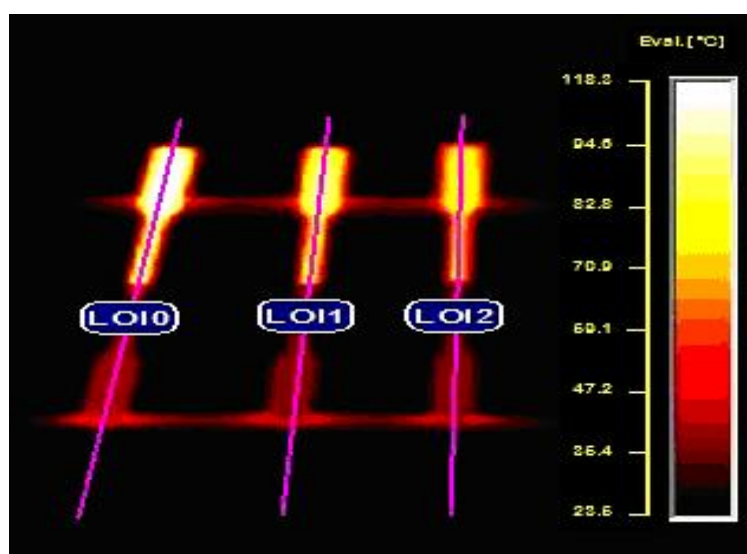


Figura 51: Espectro de infra-vermelho de peças metal-cerâmica produzidos a partir da junção (G/A3) padrão. Misturas preparadas com sistema ligante a base de poliamida.

O tempo total de exposição dos Cpt à captação de imagem pela câmera não excedeu 2 min. As amostras foram aquecidas a uma temperatura de 250°C e só então expostas à captação de espectro pela câmera. A figura 52 deixa claro a influência das diferentes condutividades térmicas inerentes a cada material o que caracteriza uma das possibilidades desta técnica 2C-PIM, a aplicabilidade de um componente com uma das regiões atuando como isolante e outra como condutora térmica. Embora esta característica multifuncional (isolante/condutor) em um mesmo componente, seja uma das possibilidades da técnica, esta precisa ser muito bem observada durante o processo de manufatura de componentes, especialmente na etapa de sinterização, controlando adequadamente a taxa de resfriamento onde esta característica pode ser prejudicial ao desenvolvimento da interface.

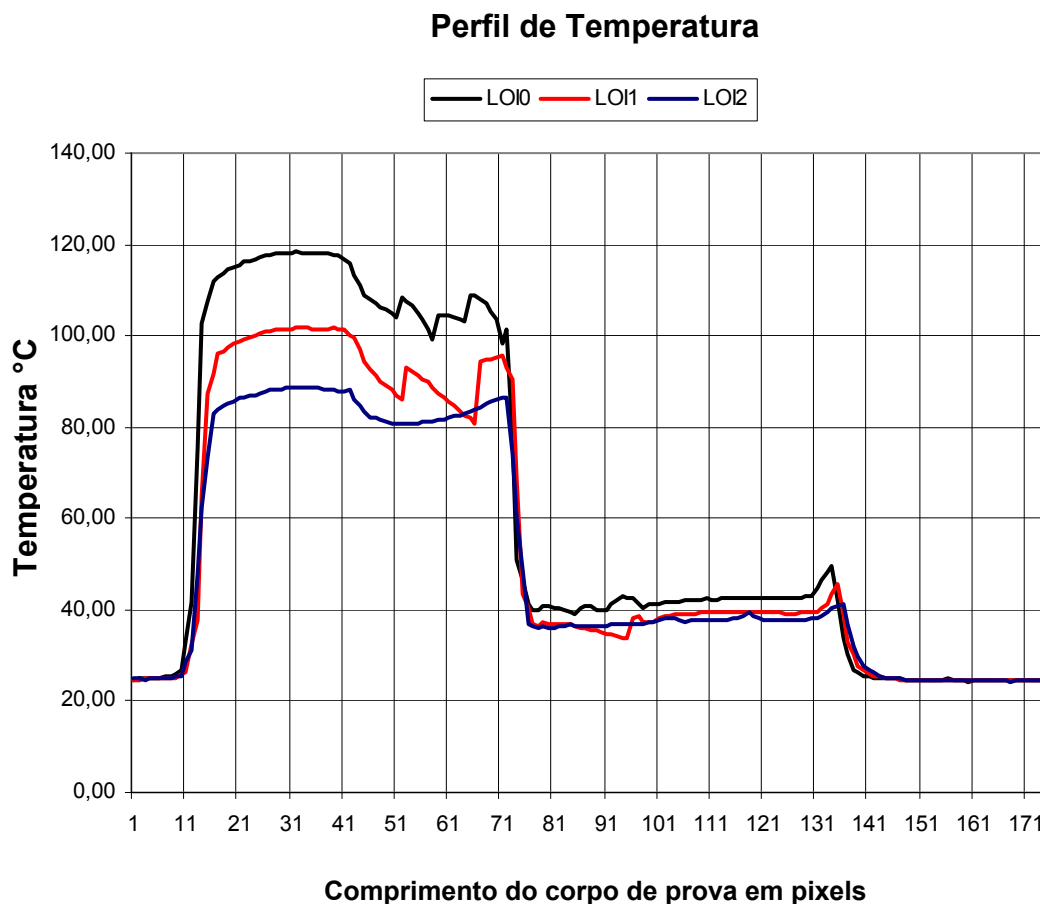


Figura 52: As curvas presentes no gráfico apresentam a disparidade entre as temperaturas de cada material em um determinado ponto, durante o tempo total de resfriamento.

A figura 52 apresenta o perfil de temperaturas captado, para um ponto dentre todos os pontos captados durante o intervalo de 2min, tempo total do experimento. Este ponto é um dos pontos iniciais do experimento, ou seja, a captação de imagens já teve início a temperaturas inferiores 250°C, temperatura a qual os corpos de prova saíram do forno.

5.7 – TOMOGRAFIA COMPUTADORIZADA (CT) APLICADA AO ESTUDO DAS JUNÇÕES METAL-CERÂMICA

Após ensaios preliminares, levantou-se a hipótese de que a falta de coesão entre as conexões metal-cerâmica, produzidas a partir do sistema ligante a base de parafina, poderia estar sendo gerado na etapa de extração química.

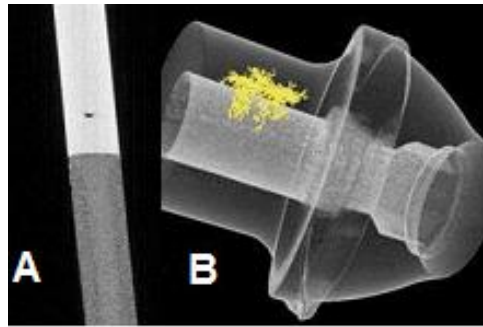


Figura 53: a) Imagem gerada via CT de um corpo de prova de tração não sinterizado. Junção (G/E2) produzida a partir do sistema ligante à base de parafina; b) sólido 3D gerado via CT [30].

No intuito de verificar a presença de defeitos na interface de Cpt a verde, realizou-se uma análise via tomografia computadorizada em uma dos copos de prova CER-MET onde empregou-se o sistema ligante a base de parafina. A figura 53.a apresenta uma imagem obtida durante este ensaio, o qual realiza uma varredura de raios X laminando a peça, via programa computacional, em diversas imagens (fatias). A combinação de todas as imagens gera um sólido 3D como no exemplo 44.b.

Na figura (a) podemos notar a presença de um poro na região cerâmica bem como marcas de fluxo na região metálica, geradas durante a etapa de injeção em função do congelamento do material em contato com as paredes do molde. Contudo não foi possível verificar delaminação ou a presença de ar encapsulado entre os materiais, na região da interface, como era esperado.

6 – CONCLUSÕES

6.1 – JUNÇÕES METAL-METAL

Esta investigação focou na viabilidade técnica de produção de componentes multifuncionais obtidos através da junção de materiais via o processo de co-moldagem de pós por injeção. Inicialmente foram estudadas as influências dos parâmetros de injeção considerados de maior significância com relação à qualidade da interface. Amostras foram manufaturadas via 2C-PIM utilizando-se apenas um material, sendo injetado por ambas as unidades de injeção. Este estudo foi realizado a partir da mistura **(A2)**. Os resultados obtidos mostraram que a variação isolada dos parâmetros de injeção não influenciam significativamente os resultados mecânicos das conexões. Por este motivo acredita-se que somente um delineamento experimental, combinando parâmetros, esclareça a influência de cada um dos mesmos. Conclui-se também que pequenas alterações setadas ao equipamento de injeção com o intuito de ajustar o ciclo produtivo não alteram o comportamento da interface.

Após a avaliação de junções entre um mesmo material, realizou-se um estudo de junções entre materiais metálicos diferentes. Durante esta parte do projeto foram utilizadas duas rotas de injeção diferentes, para conformação dos corpos de prova. Na rota de injeção simultânea, ambos os materiais são injetados ao mesmo tempo, esta rota é também conhecida por ciclo de injeção em paralelo. Na rota de injeção seqüencial, os materiais são injetados um após o outro. Na rota seqüencial um núcleo (pino metálico) é inserido na cavidade do molde impedindo que o material injetado pela unidade vertical, preencha a cavidade por inteiro. As interfaces geradas por cada um destes tipos de rota de injeção estão presentes na figura 54.

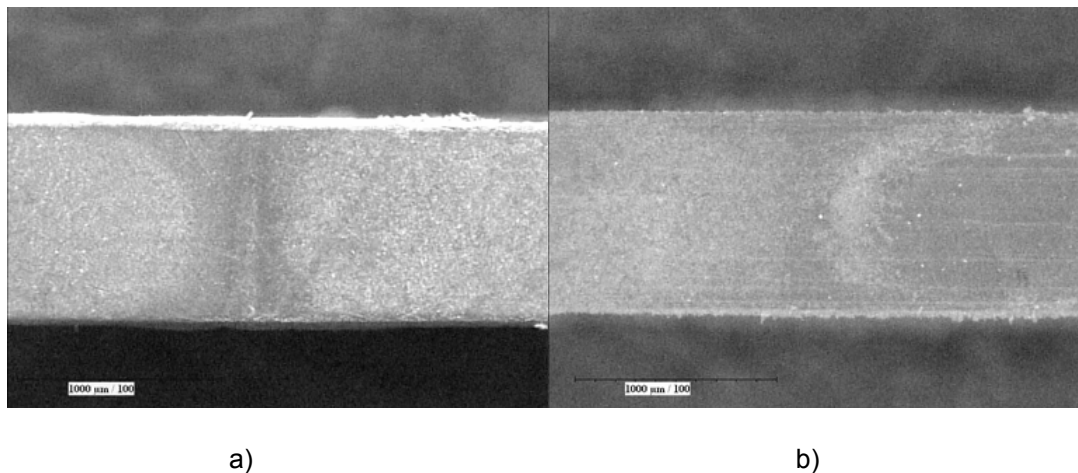


Figura 54: Interface de peças bi-metálicas não sinterizadas, produzidas através de rotas de injeção a) seqüencial; b) simultânea [33].

A figura 54.b mostra que a rota de injeção em paralelo produz uma interface assimétrica. Todavia, os materiais entram em contato com um gradiente de temperatura menor além desta temperatura ser mais elevada do que no caso da injeção em seqüência. Por esta razão acreditava-se que este tipo de junção, em paralelo, proporcionaria uma interface com maior resistência mecânica. Ao passo que as junções seqüenciais produziram interfaces com resistência mecânica inferior. A partir da análise dos resultados mecânicos obtidos através dos testes em corpos de prova de tração injetados via estas duas rotas, não foi possível verificar nenhuma tendência neste sentido. Entretanto, já em 2005 Phillip Ingrund, mostrou que uma zona de difusão mais extensa é encontrada em conexões formadas a partir de rotas de injeção simultânea.

Com relação aos resultados mecânicos encontrados pelas junções entre materiais metálicos diferentes, adquiridos em diferentes fornecedores, os resultados mecânicos encontrados estão em concordância com os resultados encontrados em literatura [11][12][32][41][42][43]. A maior parte dos corpos de prova ensaiados romperam no material com a resistência mecânica inferior, com exceção dos corpos de prova pertencentes a condição 1, mistura **(A2/A2)**, os quais romperam randomicamente, resultado também coerente como visto no capítulo (5.4.3).

Observou-se também a presença de dispersão nos resultados obtidos através do estudo das junções bi-metálicas para todas as condições. Este tipo de dispersão pode ser atribuído a um tipo de defeito que foi denominado como estria (vide apêndice II) além de ajustes de parâmetros do processo.

Os corpos de prova produzidos através da rota de injeção simultânea supostamente teriam uma tendência maior à dispersão de resultados. Em função da posição da interface de conexão entre os materiais variar, influenciando diretamente a alongação dos materiais. Contudo é importante ressaltar que esta variação está ligada somente ao fato da quantidade de materiais estar sendo alterada em função do posicionamento da interface. Isto acarreta a variação do percentual de alongação visto que o comprimento do corpo de prova é sempre o mesmo e o limite de escoamento característico a cada um dos metais não exerce influência haja vista que somente o limite de escoamento do aço inox 316L é alcançado. Além do que já foi exposto, variações são também inseridas através do processo de estabilização do equipamento de injeção após mudanças de parâmetros, bem como homogeneização, problemas estes constatados anteriormente.

No decorrer desta etapa do projeto ficou claro que o número de combinações possíveis vem crescendo através da reprodutibilidade de junções isentas de defeitos.

6.2 – JUNÇÕES METAL-CERÂMICA

Nesta etapa do processo de investigação, foi realizada a co-sinterização entre materiais metálicos e cerâmicos através da técnica de co-moldagem de pós por injeção de dois componentes onde diferentes combinações foram estudadas. Foi possível observar através de estudos de dilatométrica, que conexões entre metais e cerâmicas podem ser manipuladas com o objetivo de produzir interfaces coesas.

A adição de pó de titânio elementar, com o intuito de reduzir o ângulo de contato entre os materiais trouxe avanço significativo no desenvolvimento deste tipo de junção como visto no capítulo 5.3.2.

No que se refere a utilização do sistema ligante à base de parafina para a produção de misturas utilizadas no estudo das junções metal-cerâmica verificou-se que após a extração química via solvente, nenhuma das amostras produzidas alcançou resistência mecânica suficiente para ser manuseada o que impossibilitou a seqüência de processamento. A figura 31 mostra que o sistema ligante a base de parafina (B1 tabela 4) não viabiliza a resistência mecânica requerida, na proporção

em que foi pré-estipulado. Credita-se isto ao fato das partículas cerâmicas serem diminutas (da ordem de nanômetros). Isto acarreta na necessidade de uma quantidade maior do sistema ligante com fluidez suficiente para envolver todas as partículas.

Por esta razão o sistema ligante B1 foi selecionado para este desenvolvimento, por ser um ligante baseado na utilização de ceras, as quais possibilitam a alta molhabilidade dos pós, mesmo quando em proporções reduzidas. Esta foi a motivação para o desenvolvimento deste ligante, a preparação de misturas com elevado carregamento sólido, da ordem de 98% em massa de pó metálico. Contudo, o pó cerâmico requereu este uma proporção maior de ligante. Como a quantidade de ligante necessita ser a mesma para ambas as misturas que formarão uma junção, em função da taxa de retração durante as etapas de extração e sinterização, a mistura com os pós metálicos também foi de 50% em volume. Esta alta taxa de ligante presente na mistura com os pós metálicos, que possuem tamanho de partícula 3 ordens de grandeza maiores, acarretou em uma baixa significativa da viscosidade do sistema influenciado negativamente as propriedades das misturas a partir de pós metálicos, utilizadas no estudo das junções entre materiais cerâmicos e metálicos. Este fator foi crucial para os resultados desta investigação.

A pesquisa do desenvolvimento de junções metal-cerâmica foi realizada através de uma parceria entre os Institutos Fraunhofer IFAM (Bremen-Alemanha), Fraunhofer IKTS (Dresden-Alemanha) e a Universidade Federal de Santa Catarina (Florianópolis-Brasil). Através desta parceria com o instituto IKTS Dresden, verificou-se que as junções entre metais e cerâmicas podem ser viabilizadas através da utilização de diversos sistemas ligantes.

A partir da utilização de um sistema ligante a base de poliamida, foram produzidas corpos de prova e componentes com aplicação específica de alta qualidade.

7 – SUGESTOES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Repetição de análises de MEV e EDX nas peças produzidas com o sistema ligante a base de poliamida, após preparação metalográfica.
- Cálculo das tensões residuais via método de fratura por indentação, ou por análise de raios x.
- Realização da etapa de extração química utilizando diferentes tipos de solventes orgânicos, em peças produzidas utilizando-se o sistema ligante a base de parafina B1.
- Caracterizar as junções de corpos de prova, produzidos via sistema ligante a base de poliamida, manufaturados na mini injetora HEK.

8 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] Ph. Ingrund, A. Rota. **Multifunctional Micro parts by Metal Injection Molding**. Fraunhofer IFAM Powder technology Division Bremen Germany. Proceedings of Micro system Technologies, 2003, 7-8.10.2003 Munich, Editor: H. Reichl (2003) 218.

[2] John L. Johnson*, Lye King Tan**, Pavan Suri and Randall M***. German. **Design Guidelines for Processing Bi-Material Components via Powder-Injection Molding**. *AMTellec, INC, **Advanced materials Technologies Pte Lt, ***Center Innovative Sintered Products - The Pennsylvania State University". (JOM October 2003)

- [3] Ph. Ingrund¹, A Rota¹, Th Hartwig¹, F. Petzold¹, A. Simchi². **Adjustment of Materials and Sintering Processes for MIM of Bi-Materials Parts.** ¹Fraunhofer Institute for Manufacturing and Advanced Material (IFAM). ²Department of Materials Science Engineering, Sharif University of Technology. (Euro PM 2005)
- [4] Th. Barriere*, B. liu**, J.C. Gelin*. **Analyses of Powder Segregation in MIM.** *University of Franche-Comté, 24 Chemin de L'Épitaphe, 25030 Besancon, France **Institute of Engineering Science, Southwest Jiatong University, 610031 Chengdu, P.R. Chine (MPR May 2002)
- [5] Bostjan Bergine *, Zlatko Kampus *, Borivoj Sustarsic**. **The Influence of MIM and Sintering Process Parameters on the Mechanical Properties of 316L ss.** *Faculty of Mechanical Engineering, University of Ljubljana, Slovenia. ** Institute of Metals and Technology, Lepi pot 11, 10000 Ljubljana, Slovenia
- [6] Randall M. German, Animesh Bose. **Injection Molding of Metals and Ceramics.** Princeton, New Jersey USA. (MPIF 1997).
- [7] A. Sinchi*, F. Petzold**, T. Hartwig**. **An Approach for Assessment of Sintering Behaviour of Co-Injection Moulded PIM Feedstocks by Dilatometric Analysis.** Department of materials Science and Engineering, Sharif University of technology, 14588Theran, Iran. Fraunhofer Institut for manufacturing advanced materials IFAM, 28359 Bremen, Germany.
- [8] **ASM HANDBOOK FRACTOGRAPHY VOLUME 12**, ASM International, The Materials Information Science 1987.
- [9] J. R. Alock, P. M. Logan, D. J. Stephenson. **Metal Co-injection Moulding.** *Journal of Materials Science Letter 15* (1996) 2033-2035.
- [10] ARBURG GmbH + Co KG - **Arburg**
http://www.arburg.com/com/COM/en/products/machines/special/multi_component/2_component.jsp - Acessado em 05/06/2008 – 20:00h.

- [11] SEARCHABLE DATABASE OF MATERIAL PROPERTIES – **Matweb**
<http://www.matweb.com/search/DataSheet.aspx?MatGUID=6c0f113e998d4dd6a835cb179e9f9b5f> - Acessado em 20/03/2008 – 22:00h
- [12] SEARCHABLE DATABASE OF MATERIAL PROPERTIES – **Matweb**
<http://www.matweb.com/search/DataSheet.aspx?MatGUID=a2d0107bf958442e9f8db6dc9933fe31> - Acessado em 20/03/2008 – 22:00h.
- [13] Fraunhofer Institut Fertigungstechnik Materialforschung – **IFAM**
<http://www.ifam.fraunhofer.de/2801/pulvertechnologie/mim/mimexperten-de/index.html> - Acessado em 17/05/2008 – 21:30h.
- [14] **ASM HANDBOOK POWDER METAL TECHNOLOGIES AND APPLICATIONS VOLUME 7**, ASM International, The Materials Information Science 1998.
- [15] **Joining Ceramics, Glasses and Metals**. Edited by W. Kraft, DGM-Informationsgesellschaft.* VERLAG.
- [16] Xue-Jun Jin. **Martensitic Transformation in Zirconia Containing Ceramics and its Applications**. School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiao-Tong University, Shanghai 200030, China (9 2005)
- [17] A. Baumann, T. Moritz, R. Lenk. **Manufacturing of Ceramic-Metal Composites Using Multi-Component Injection Moulding**. Fraunhofer Institute for Ceramic Technologies and Systems (IKTS), Winterberg str. 28,D-01277 Dresden, Germany.(EuroPM 2007)
- [18] A. Bauman, T. Moritz, R. Lenk. **Steel-Ceramic Compounds by Multi-Component Injection Moulding**. Fraunhofer Institute for Ceramic Technologies and Systems (IKTS), Winterbergstr. 28,D-01277 Dresden. (Inter-ceram 56 (2007)).

- [19] A. Baumann, M. Brieseck, S. Höhn, T. Moritz, R. Lenk. **Developments in Multi-Component Powder Injection Moulding of Steel Ceramic Compounds Using Green Tapes for In mould Label Process.** Fraunhofer Institute for ceramic Technologies and Systems [IKTS], Winterbergstr. 28 D-01277 Dresden Germany. (PIM International March 2008 [Vol. 2 No. 1])
- [20] W. B. Hanson, K. I. Ironside and J.A. Fernie. **Active Metal Brazing of Zirconia.** TWI, Advanced materials and Processes, Granta Park, Great Abington, Cambridge CB1 6AL, UK. 48 (2000) 4673-4676.
- [21] J. Mei and P. Xiao. **Joining Metals to Zirconia for High Temperature Applications.** Department of Materials Engineering, Brunel University, Uxbridge, UB8 3PH, UK. (November 22, 1998)
- [22] Jin-Woo Park¹, Patricio F. Fernandez ², Thomas H. Eagar. **Strain Energy Released in Ceramic-to-Metal Joints by Ductile Metal Interlayer.** ¹ Central R&D Institute, Samsung Electro-Mechanics Co., Ltd, Suwon, Korea. ² Department of Metallurgical and Materials, Colorado School of Mines, CO, USA. (28 June 2005).
- [23] CUSTOM ANALYTICAL SERVICES INC - **customana**
<http://www.customana.com/pages/SurfaceAnalysis.aspx> - Acessado em 07/06/2008 – 15:00h.
- [24] Martin Trunec, Peter Dobsák, Jaroslav Cihlár. **Effect of Powder Treatment on Injection Moulded Zirconia Ceramics.** Department of Ceramics, Technical University of Brno, Technická 2,61669 Brno, Czech Republic. (8 August 1999).
- [25] Dean-Mo Liu¹, Wenjea J. Tseng². **Binder Removal from Injection Moulded Zirconia Ceramics.** Materials research laboratories, Industrial Technology Research Institute, Chutung, Hsinchu, Taiwan 31015. ¹ Department of Materials Science & Engineering, University of Pennsylvania, 3231 Walnut Street, Philadelphia, PA 19104, USA. ² Department of Materials Science & Engineering, I-Shou University, Kaohsiung Country, Taiwan 84008. (9 July 1997).

- [26] Willian D. Callister, Jr. **Ciência e Engenharia de Materiais uma Introdução**. Quinta Edição, Editora LTC.
- [27] David W. Richerson **Modern Ceramic Engineering, Properties, Processing and Use in Design**. Second Edition. Marcel Dekker, Inc.
- [28] **Breviary Technical Ceramic**. Association of the German Ceramics Industry.
- [29] Andreas Baumann. **2 Komponenten-Spritzguss, Entwicklung vom Stahl-Keramik-Verbunden**. Technische Universität Dresden. Diplomingenieur (Dipl.-Ing)15.11.2005.
- [30] PLASTICSTODAY – **Home of Modern Plastics and Injection Molding**
<http://imm.plasticstoday.com/?q=articles/11019> - Acessado em 22/05/2008 – 13:00h.
- [31] Soon-Bok Lee, Jong-Ho Kim. **Finite-element Analysis and x-ray measurement of the Residual Stresses of Ceramic/Metal Joints**. Department of Mechanical Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology, Science Town, Taejon 305- 701. South Korea. (Journal of Materials Processing Technology 67 (1997) 167-172
- [32] T. Hartwig. **2C-Molding for MIM**. Proceedings of the Euro PM2007, 15 – 17 October 2007, Toulouse, France, vol. 2, p. 197.
- [33] Ph. Ingrund*, A. Rota, M. Wiegmann**. **Investigation of material interfaces obtained by Two-Component-Micro-MIM and Co-Sintering**. *Fraunhofer Institute for Manufacturing and Advanced Materials (IFAM), Wiener Strasse 12, D-28359 Bremen Germany. **Clausthal University of Technology, D-38678 Clausthal Zellerfeld, Germany.
- [34] Ph. Ingrund^a, A. Rota^a, A. Sinchi^b. **Microinjection molding of 316L/17-4PH and 316L/Fe powders for fabrication of magnetic-nonmagnetic bimetals**.^a Department of micro Manufacturing, Fraunhofer Institute IFAM, Wiener Street 12,

28359 Bremen, Germany. ^b Department of Materials Science and Engineering and Institute for Nanoscience and Nanotechnology, Sharif University of Technology, 14588 Tehran, Iran. (Journal of Materials Processing Technology 03/09/2007).

[35] Ph. Ingrund, A. Rota, A. Sinchi¹. **Co-Sintering of magnetic-nonmagnetic components produced by micro co-injection moulding process..** Department of Manufacturing and Functional Materials, Fraunhofer Institute IFAM, Wiener 28359 Bremen, Germany. ¹ Department of Materials Science, Sharif University of Technology, 14588 Tehran, Iran. Proceedings of the 4th International conference on science and technology and applications of sintering; Ed.: D. Bouvard, Institut National Polytechnique de Grenoble, France; pp. 208-211.

[36] A. Pest, F. Petzoldt, H. Eifert, G. Veltl, Th. Hartwig* and R.M. German**. **Composite Parts by Powder Injection Molding.** * Fraunhofer Institute for Applied Materials Research, Bremen-Germany. ** The Pennsylvania State University, PA-USA. PM²TEC 1996 World Congress, June 16-21, Washington, D.C.

[37] J. R. Alcock, P. M. Logan, D. J. Stephenson. **Surface Engineering by co-injection Moulding.** School of Industrial and Manufacturing Science, Cranfield University, Cranfield, MK43 0AL, UK (Surface and Coatings Technology 105 (10 January 1998) 65-71).

[38] D. J. Stephenson. **Development in Powder Co-Injection Moulding.** School of industrial and Manufacturing Science, Cranfield University, Cranfield, U. K. (Annals of the CIRP Vol. 49/1/2000).

[39] S.C Chen ^a, R. I. Tsai ^a, R. D. Chien ^b, T. K. Lin ^a. **Preliminary study of polymer melt rheological behaviour flowing through micro-channels.** ^a Department of Mechanical Engineering, Chung Yuan University, Chung-Li 32023, Taiwan, ROC. ^b Department of Mechanical Engineering, Nanya Institute of Technology, Chung-Li 32024, Taiwan, ROC. (International Communications in Heat and Mass Transfer 32 (2005) 501-510).

[40] T. Hartwig. **Combining Materials by MIM**. IFAM, Fraunhofer-Institute for Manufacturing and Advanced Materials, Section Shaping and Functional Materials, Department of Powder Technology, Wiener Straße 12, 28359 Bremen, Germany Proceedings of the Euro PM2008.

[41] **Data Sheet Catamold 316L: BASF Group – The Chemical Company**. Supersedes edition dated July 1996.

http://www.chemicalportal.basf.com/p02/GS/ChemicalPortal/de_DE/portal/simple/function:pi:/wa/NAFTA~de_DE/Catalog/ChemicalsNAFTA/doc4/BASF/PRD/30042328/.pdf?wcmspi=get&title=Product%20Data%20Sheet&asset_type=pds/pdf&language=EN&urn=urn:documentum:eCommerce_EU:09007ac7800abe5b.pdf – Acessado em 21/10/2007 – 15:00h.

[42] **Data Sheet Catamold FeSi3: BASF Group – The Quemical Company**. Supersedes edition dated November 2003.

http://worldaccount.basf.com/wa/NAFTA~en_US/Catalog/ChemicalsNAFTA/doc4/BASF/PRD/30046468/.pdf?title=Product%20Data%20Sheet&asset_type=pds/pdf&language=EN&urn=urn:documentum:eCommerce_EU:09007ac7800abee7.pdf – Acessado em 21/10/2007 – 15:00h.

[43] **Data Sheet Catamold 17-4PH: BASF Group – The Quemical Company**. Supersedes edition dated October 2000.

http://worldaccount.basf.com/wa/NAFTA/Catalog/ChemicalsNAFTA/doc4/BASF/PRD/30042325/.pdf?title=Product%20Data%20Sheet&asset_type=pds/pdf&language=EN&urn=urn:documentum:eCommerce_EU:09007ac7800abed1.pdf – Acessado em 21/10/2007 – 15:00h.

[44] **CarCim Project Deutschland**

www.carcim.de - Acessado em 20/07/2008 – 16:00h.

[45] K. Sukanuma, M. Tgaki, Y. Miyamoto, M. Koizumi, T. Okamoto and H. Nakata. **Joining of Silicon Nitride to Molybdenum under High Pressure**. J. Ceram. Soc. Jpn. 1988, v.9(11), pp 1051-1056.

- [46] O. R. Bagnato. **Propriedades mecânicas de juntas AISI12/Al₂O₃ soldadas por difusão**. Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas SP s.n., 2002.
- [47] M. M. Schwartz. **Ceramic Joining**. ASM International, Materials Park, USA, 190, 196p.
- [48] K. Suganuma, Y. Miyamoto, M. Koizumi. **Joining of ceramics and metals**. Anm. Rev. Mater Sci. 1988, v.18, pp. 47-63.
- [49] M. G. Nicholas and D. A. Mortiner. **Ceramic/Metal Joining for Structural Applications**. Mater. Sci. Technol. 1985, v. 1, (9), pp. 657 – 665.
- [50] T. Okamoto. **Interfacial Structure of Metal-Ceramic Joints**. ISIJ Int. 1990, v. 30, (12), pp. 1033-1034.
- [51] American Welding Society. **Brazing Handbook**. ASM, 1991, pp 9-41.
- [52] ASM International. **Engineered Materials Handbook**. Materials Park, 1993, v.4 – Ceramics and Glasses, pp. 191-204.
- [53] N. F. Kazakov. **Diffusion Bonding of Materials**. Moscow, Mashinotroyeniye, URSS, 1976, 283 p.
- [54] O. M. Akelsen. **Diffusion Bonding of Ceramics**. Journal. Mater. Sci. 1992, v. 27, (3), pp. 569-579.
- [55] B. Derby. In: **Diffusion Bonding**. 1 ed. Reading: Ed. R. Pearce, 1987, pp. 195.

- [56] R. W. Rice, J. H. Enlor, J. W. Lau, E. Y. Luh and L.E. Dolher. **Hot pressing – A new Route to High-Performance Ceramic Multilayer Eletronic Packages.** Ceram. Bull., v. 71, n. 7, p. 751-755, 1992.
- [57] B. Derby. **The Formation of Metal/Ceramic Interfaces by Diffusion Bonding.** Acta Sct. Metall. Proc. Ser. V. 4, p.161-167, 1990.
- [58] N. F. Kazakov. **Diffusion Bonding of Metals and Nonmetals.** In: TRANSACTIONS OF PNILDSV, PNILDSV; Moscow, 1979, v. 1-9.
- [59] N. F. Kazakov. **Diffusion Bonding.** Welding in Mechanical Engineering. Ed. Mashinostroyeniye, v. 1, 1978.
- [60] G. V. Konyushkok, Yu. N. Koylov. **Diffusion Bonding in Electronics.** Ed. By N. F. Kazakov. Energiya, Moscow, 1974.
- [61] K. Suganuma. **Reliability Factors in Cerâmic/Joining.** Mater. Res. Soc, Symp., 1993, Proceeding, 314, pp. 51-60.
- [62] J. D. Cawley. **Metal Ceramic Joining.** TMS, Chicago, USA, 1991, 3-22.
- [63] J. M. Howe. **Bonding, Structure and Properties of Metal/Ceramic Interfaces:** Part 2 Interface Fracture Behaviour and Property Measurment, Int. Mater. Rev. 1993, v. 38, (5), p. 257-271
- [64] Y. C. Kim, T. Yamamoto, T. H. North. **Generation and Reductions of Residual Stresses in Ceramic-Metal Joint.** Joint Trans. JWRI, v. 21, n.2, p. 285-291, 1992.
- [65] G. E. Bacon. **Neutron Diffraction.** Oxford, UK, Ed. Clarendon Press, 1975.

APÊNDICE I – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS LIGAS

Tabela 1: Composição química das ligas e materiais utilizado em ambos os campos desta investigação, junções bi-metálicas e junções metal-cerâmica.

AISI	C	S	P	Si	Cr	Ni	Cu	Mn	Mo	Nb
17-4PH	0.03 MAX	0.03 MAX	---	1.0 MAX	15.0 17.0	3.0 5.0	3.0 5.0	---	.50 MAX	.15 .45
316L	0.03 MAX	0.03 MAX	---	1.0 MAX	16.0 18.0	10.0 14.0	.50 MAX	---	2.0 3.0	---
FeSi3 (Fe Balanceado)	0.1 MAX	---	---	2.5 3.0	---	---	---	---	---	---
420	.15 .30	.030 MAX	---	1.0 MAX	12.0 14.0	0.5 MAX	0.5 MAX	---	0.5 MAX	---
430	0.12 MAX	.030 MAX	.040 MAX	1.0 MAX	16.0 18.0	.50 MAX	.50 MAX	1.0 MAX	0.5 MAX	---
Medido	Y ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	---	---	---	---	---
TZ-3Y-E	5.20	0.25	0.007	0.002 MAX	0.024	---	---	---	---	---

APÊNDICE II – ESTRIAS

A classe de defeitos denominada como estrias são marcas visíveis nos corpos de prova. Estas marcas apresentam um mau preenchimento da cavidade, fazendo com que as linhas de fluxo geradas durante o processo de preenchimento se transformem em porosidade aberta remanescente. Acredita-se que estas possam agir como pontes, diminuindo o caminho entre a porosidade aberta e a fechada. Conseqüentemente, estes tipos de defeitos poderiam estar exercendo alguma influência nos planos de fratura. Tais defeitos são possivelmente causados por um fluxo turbulento das misturas em função de raios extremamente agudos nos portões e quebras de seção, presentes ao longo dos canais de injeção até chegar a cavidade. A movimentação através dos canais de injeção não é tarefa fácil, mesmo para polímeros puros tornando-se ainda mais complicado para misturas, visto que as partículas metálicas aumentam substancialmente a taxa de cisalhamento. Tais defeitos, sua disposição e características são apresentados pelas figuras 1, 2, 3 e 4.

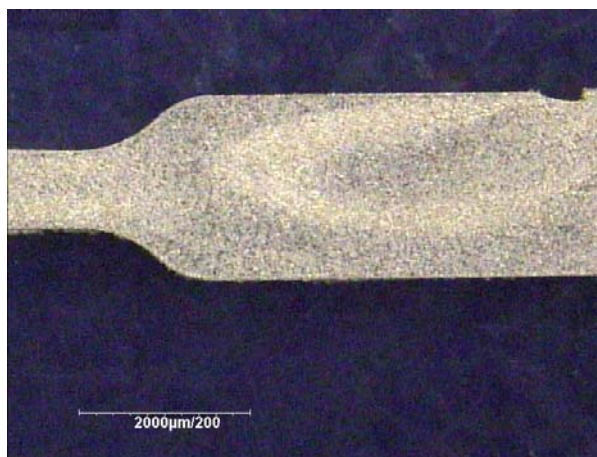


Figura 1: Corpo de prova sinterizado. Marcas de preenchimento no portão de entrada da cavidade.

Uma das explicações para este comportamento ocorre através da reologia dos materiais viscosos. Acredita-se que a variação da taxa de cisalhamento possa ocasionar a aglomeração dos pós. Extrapolando este conceito para os parâmetros de injeção, a tensão de cisalhamento pode ser traduzido como a velocidade de injeção ajustada à máquina. Tais aglomerados escoariam diferentemente em função

do seu tamanho e peso, gerando variações de fluxo no interior dos canais de injeção.

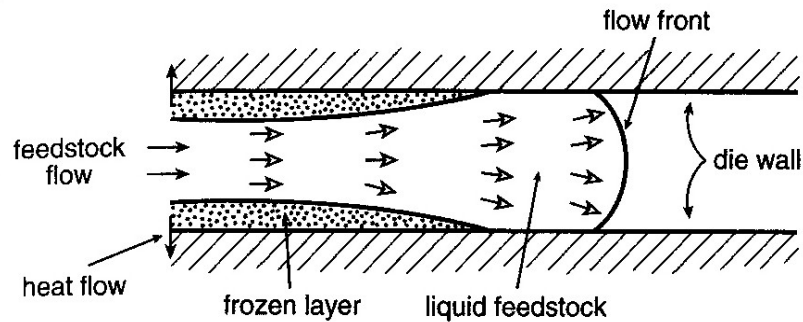


Figura 2: A passagem das misturas pelos dutos de injeção envolve a formação de lâminas que congelam mais rapidamente em contato com as paredes do canal.

Esta variação se agrava ainda mais em função de um resfriamento acelerado da mistura quando em contato com as paredes do duto de injeção, como pode ser verificado na figura 2. A soma destes fatores pode acarretar a mudança da viscosidade da mistura. Nas figuras seguintes 3 e 4 é possível verificar a relação entre as estrias e a variação da seção transversal, quando a mistura atravessa da cabeça do corpo de prova, região mais espessa, em direção ao centro, seção transversal reduzida. Nota-se também, próximo à aresta do corpo de prova, onde a mistura supostamente congela, uma maior concentração de defeitos.

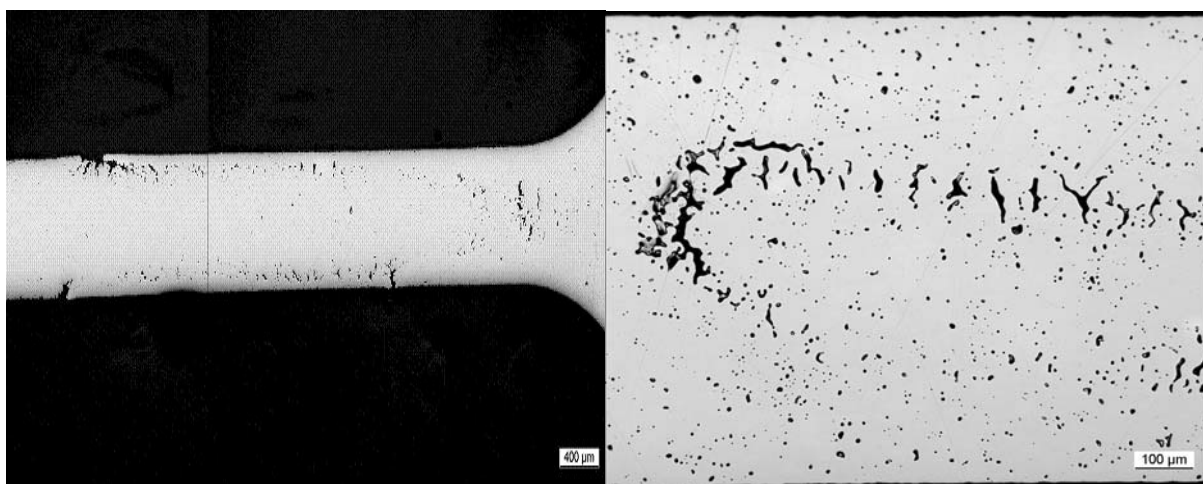


Figura 3: Diversas marcas de fluxo partindo da redução de seção transversal em um corpo de prova rodado a base de misturas que utilizaram o sistema ligante a base de parafina

Figura 4: Estrias em uma maior magnificação de um Cpt produzido a partir da mistura (B1/C1)

APÊNDICE III - DENSIDADES

Figura 1: Densidades medidas das principais condições testadas para o estudo das junções bi-metálicas e metal-cerâmicas via moldagem de pós por injeção.

Condição	ρ (g/cm³) Medido	ρ (g/cm³) Teórica
316L Carpenter seqüencial	7,988	Acima de 98% da teórica
17-4PH Carpenter seqüencial	7,744	Acima de 98% da teórica
316L Catamold simultânea	7,681	Acima de 95% da teórica
FeSi3 Catamold simultânea	7,248	Acima de 95% da teórica
17-4PH IMETA seqüencial	7,737	Acima de 98% da teórica
Zircônia misturada com Poliamida	5,927	Acima de 96% da teórica
17-4PH+2%Ti Carpenter seqüencial	6,325	
17-4PH misturada com Poliamida	7,65	Acima de 95% da teórica

ANEXO A – INDENTATION FRACTURE METHOD (MÉTODO DE INDENTAÇÃO POR FRATURA)

Indentations fracture (IF) method was applied to investigate the residual stress in the ceramic portion of the bonded joints. A Vickers indenter was impressed at several points on the ceramic surface at different distances from the interface, using a micro-Vickers hardness-testing machine. The length of the cracks which originated from the corners of the impression was measured, as shown in figure 1.

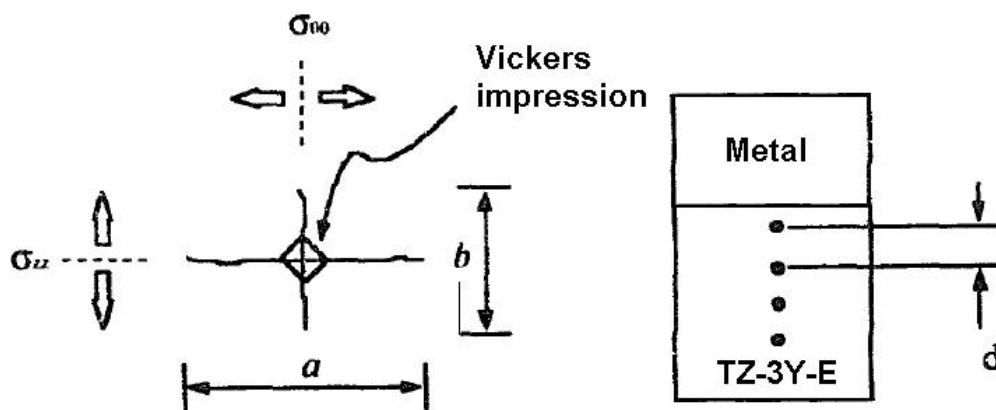


Figure 1: IF method (a) and (b) are crack lengths caused by the indentation.
(d) distance of the Vickers impression.

When there are no residual stress, the lengths cracks a and b are equal. The IF method gives the fracture toughness from the crack length and size of impression as follows:

$$K_{IC} \text{ or } K'_{IC} = \frac{xP}{(l/2)^{3/2}}, \quad x = 0,016 \left(\frac{E}{H} \right)^{1/2} \quad (1)$$

where: K_{IC} and K'_{IC} are the fracture toughness without residual stress and with residual stress, respectively; P is the indentation force (N); E is Young's modulus (GPa); H is the Vickers hardness (GPa); and l is the crack length (m). the two fracture toughness are related as:

$$K_{IC} = K'_{IC} + 2\sigma_{\bar{u}} \sqrt{\frac{1}{2\pi}} \quad (2)$$

where $\sigma_{\bar{u}}$ is the residual stress (MPa). The residual stress can be estimated from:

$$\sigma_{\bar{u}} = \sqrt{\frac{\pi}{2l} (K_{IC} - K'_{IC})} \quad (3)$$

When length a is used for the crack length l , stress zz can be estimated, and when length b is used for l , stress $\sigma_{\theta\theta}$ can be obtained [31].