

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA MECÂNICA**

**ESTUDO REOLÓGICO DE UMA MISTURA PARA
MOLDAGEM DE PÓS POR INJEÇÃO**

Tese submetida à

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA

para a obtenção do grau de

DOUTOR EM ENGENHARIA MECÂNICA

LUIS MAURICIO MARTINS DE RESENDE

Florianópolis, novembro de 2001.

BIOGRAFIA DO AUTOR

LUIS MAURICIO MARTINS DE RESENDE é Engenheiro Mecânico pela Universidade do Estado de Santa Catarina – UDESC (1991), especialista em Engenharia de Materiais, área de concentração em materiais metálicos, pela Universidade Federal de São Carlos – UFSCar (1994). Atua como docente, desde 1994, na Universidade Estadual de Ponta Grossa – UEPG, Departamento de Engenharia de Materiais, e na Unidade de Ponta Grossa do Centro Federal de Educação Tecnológica do Paraná – CEFET-PR na coordenação de mecânica.

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA**

**ESTUDO REOLÓGICO DE UMA MISTURA PARA MOLDAGEM DE PÓS POR
INJEÇÃO**

LUIS MAURICIO MARTINS DE RESENDE

Esta tese foi julgada adequada para a obtenção do título de

DOUTOR EM ENGENHARIA

ESPECIALIDADE ENGENHARIA MECÂNICA

sendo aprovada em sua forma final.

Álvaro Toubes Prata – Orientador

Aloísio Nelmo Klein – Co-orientador

Júlio César Passos - Coordenador do Curso

BANCA EXAMINADORA

Álvaro Toubes Prata, Ph.D. – Presidente

Francisco Ambrósio Filho, Dr. Eng.

Rosário Elida Suman Bretas, Ph.D.

Júlio César Passos, Dr.

Paulo Antonio Pereira Wendhausen, Dr. Ing.

Verdadeiramente sábio não é o que ajunta
infindas teorias no bojo do intelecto, mas,
sim, aquele que não malbarata o
armazenamento cultural, e dá-lhe carácter
de utilidade, em benefício geral.

Camilo / Raul Teixeira

À minha avó,
Natália Huczok,
que, sábia, soube como
ninguém enganar o tempo,
conseguindo passar pela vida
sem nunca envelhecer. A ela,
meu carinho, reconhecimento
e minhas saudades.

AGRADECIMENTOS

- A **Deus**, pela riqueza de experiências que vem me oportunizando nesta minha trajetória terrena;
- Aos meus pais, Eulécia e Vicente; é somente pela firmeza de caráter e de valores que me delegaram que consegui chegar até aqui;
- Ao Prof. Álvaro Prata, a quem tive a honra de ter como orientador, e que, além da maneira séria e segura que conduziu esse trabalho, deixa-me o exemplo de sua conduta e de seu caráter como referência sempre;
- Ao meu co-orientador, Prof. Aloísio Klein, pesquisador incansável e admirável idealista da área de materiais, que sempre acreditou em mim e na importância desse trabalho, viabilizando de todas as formas a execução desse trabalho;
- Ao Prof. Paulo Wendhausen, coordenador do projeto onde este trabalho se inseriu, pela viabilização financeira e técnica deste trabalho;
- À Universidade Estadual de Ponta Grossa e ao Centro Federal de Educação Tecnológica do Paraná por permitirem meu afastamento das atividades como docente para a execução desse trabalho;
- À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES, órgão do Ministério da Educação, pelo financiamento deste trabalho;
- À Universidade Federal de Santa Catarina, na figura do departamento de engenharia mecânica e seu programa de pós-graduação;
- Ao Laboratório de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina, onde foi viabilizado esse trabalho;
- Aos meus grandes amigos, Júnior Gervásio Justino, Rubens Maribondo do Nascimento, Severino Cesarino da Nóbrega Neto e Eduardo Reibrecht pela convivência, colaboração, sugestões, apoio e, principalmente, a amizade;
- À amiga das primeiras horas, Merlin, e à Sandra, amiga da segunda hora, pelo carinho e pelas horas de convivência que ficaram marcadas indelévelmente no campo do sentimento. E é claro, à Liane, amiga da terceira hora, por suas constantes lições de amizade, pelo carinho sempre constante, e sem menor importância, por ter me apresentado à inesquecível cozinha e à calorosa hospitalidade paraense;
- Aos então alunos de graduação e hoje engenheiros mecânicos, Carlos Böhmer, Marcelo Milan e Luiz Henrique Seabra de Almeida pela participação na execução desse trabalho, e pela amizade e companheirismo;
- À Roberta, grande amiga para todas as horas e grande válvula de escape para as divagações mais absurdas;
- À minha irmã Helen, pelo carinho e apoio;
- A Luiz Fernando, pelo apoio e amizade, fundamentais na conclusão desse trabalho.
- Sintam-se todos, indistintamente, agradecidos do coração.

SUMÁRIO

Introdução	01
Cap 1 Metalurgia do Pó	04
1.1 Obtenção do Pó	06
1.2 Preparação dos Pós para a Compactação	06
1.3 Compactação	07
1.4 Sinterização	08
Cap 2 Moldagem de Pós por Injeção	10
2.1 Mercado Potencial	10
2.2 Competitividade do Processo	12
2.3 O Processo	14
2.3.1 Sistemas de Ligantes	15
2.3.2 Pós Utilizados	15
2.3.3 Mistura	16
2.3.4 Moldagem	17
2.3.5 Remoção do Ligante	18
2.3.6 Sinterização	18
Cap 3 Reologia de Sistemas Particulados	20
3.1 Dependência da Fração Volumétrica de Sólidos	21
3.2 Dependência da Distribuição de Tamanho de Partícula	25
3.3 Dependência da Geometria da Partícula	26
3.4 Dependência da Taxa de Cisalhamento	27
Cap 4 Reometria Capilar	28
4.1 Deslizamento na Parede	31
4.2 Correção de Medidas de Pressão	33
Cap 5 Sistema de Pó e Ligante Utilizado	36
5.1 Seleção do Sistema de Ligante Utilizado	36
5.2 Seleção do Pó Utilizado	38
5.3 Seleção das Composições de Pós Estudados	39
5.4 Análise da Geometria do Pó	42
5.4.1 Determinação do Nível de Deformação dos Pós	42
5.4.2 Delineamento Estatístico para Análise da Geometria do Pó	45
Cap 6 Procedimento Experimental	48
6.1 Obtenção do Ligante e da Mistura Pó – Ligante	48
6.2 Obtenção das Medidas Reológicas	49
6.3 Moldagem por Injeção	51
6.4 Remoção do Ligante	52
6.4.1 Remoção Química	52

	viii
6.4.2 Remoção Térmica	53
6.5 Sinterização	54
Cap 7 Análise de Resultados	55
7.1 Análise do Sistema de Ligante	55
7.2 Análise das Medidas Reológicas	60
7.2.1 Propriedades do Escoamento	60
7.2.2 Viscosidade com Pós Esféricos	61
7.2.3 Viscosidade com Pós Deformados	72
7.3 Análise do Processo de Injeção	77
7.4 Remoção do Ligante e Sinterização	79
7.5 Densidade Final dos Componentes Sinterizados	79
7.5.1 Densidade das Amostras com Pós Esféricos	79
7.5.2 Densidade das Amostras com Pós Deformados	81
Cap 8 Conclusões	84
8.1 Quanto ao Sistema de Ligante	84
8.2 Quanto à Viscosidade de Sistemas Carregados com Pós Esféricos	85
8.3 Quanto à Viscosidade de Sistemas Carregados com pós Não-Esféricos	85
8.4 Quanto à Densidade dos Componentes Sinterizados	86
Referências Bibliográficas	88

FIGURAS

Figura 1.1 - Fluxograma do processo de obtenção de peças via metalurgia do pó	06
Figura 2.1 - Exemplos de componentes produzidos por moldagem de pós por injeção	12
Figura 2.2 - Área de abrangência da moldagem de pós por injeção	13
Figura 2.3 - Fluxograma do processo de moldagem de pós por injeção	14
Figura 2.4 - Pós típicos para utilização em moldagem por injeção de pós metálicos	16
Figura 2.5 - Desenho esquemático de uma mistura pó-ligante	17
Figura 2.6 - Evolução da microestrutura desde a peça injetada até após a remoção térmica do ligante	19
Figura 3.1 - Comportamento da viscosidade de materiais em função da taxa de cisalhamento normalmente encontrada nos processos convencionais	20
Figura 3.2 - Comportamento da viscosidade de materiais dependentes do tempo	21
Figura 3.1 - Comportamento da viscosidade relativa em função da fração volumétrica para uma solução de esferas tendo uma larga distribuição de tamanho	23
Figura 4.1 - Diagrama esquemático de um reômetro capilar	28
Figura 4.2 - Curvas de correção de Bagley	34
Figura 5.1 - Micrografia dos pós utilizados	40
Figura 5.2 - Distribuição granulométrica dos pós Basf SM e Basf CL	41
Figura 5.3 - Diagrama de densidade batida para as possíveis combinações de pós utilizados	41
Figura 5.4 - Desenho esquemático de um moinho de bolas	43
Figura 5.5 - Desenho esquemático de um moinho planetário	43
Figura 5.6 - Desenho esquemático em corte de um moinho atritor	43
Figura 5.7 - Micrografia de diferentes misturas de pós em diferentes tempos de moagem	45
Figura 6.1 - Fotografia do módulo de mistura com a câmara de mistura desmontada	49
Figura 6.2 - Matriz capilar acoplada à extrusora	49
Figura 6.3 - Croqui do corpo de prova inicialmente utilizado	51
Figura 6.4 - Injetora Arburg 520S	52
Figura 6.5 - Croqui do sistema de remoção química de ligante em escala laboratorial	53
Figura 6.6 - Ciclo de sinterização do material	54
Figura 7.1 - Medida de torque das misturas sem carga metálica	56
Figura 7.2 - Curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para sistemas sem	

	x
carga metálica	57
Figura 7.3 - Curvas de viscosidade para sistemas particulados com máximo valor de EVA (sist 21P) e sem EVA (sist 19P)	57
Figura 7.4 - Curvas de viscosidade para sistemas particulados com máximo valor de AE (sist 25P) e sem AE (sist 19P)	58
Figura 7.5 - Curvas de viscosidade para sistemas particulados com 50 % de parafina (sist 27P), 25 % (sist 18P) e sem parafina (sist 09P)	59
Figura 7.6 - Viscosidade em função da taxa de cisalhamento para misturas monomodais com diferentes frações de carga metálica	62
Figura 7.7 - Curvas de viscosidade para misturas com diferentes frações volumétricas medidas com diferentes capilares	63
Figura 7.8 - Viscosidade em função da taxa de cisalhamento para misturas mono e bimodais com diferentes frações de carga metálica	64
Figura 7.9 - Viscosidade em função da taxa de cisalhamento para misturas mono e bimodais com mesma fração de carga metálica	65
Figura 7.10 - Viscosidade em função da taxa de cisalhamento para misturas bimodais com pó fino e pó grosseiro e uma mistura monomodal	65
Figura 7.11 - Curvas de viscosidade para misturas com diferentes valores de densidade batida com fração volumétrica de 55 %	67
Figura 7.12 - Curvas de viscosidade para misturas com diferentes frações volumétricas e diferentes densidades batidas	68
Figura 7.13 - Curvas de viscosidade para misturas com valores semelhantes de AEM	69
Figura 7.14 - Curvas de viscosidade para misturas com valores diferentes de AEM e mesma fração volumétrica	70
Figura 7.15 - Curvas de viscosidade para misturas com diferentes frações volumétricas e valores de AEM semelhantes	70
Figura 7.16 - Valores de viscosidade em função da densidade batida da mistura de pós para diferentes taxas de cisalhamento	71
Figura 7.17 - Valores de viscosidade em função da área específica da mistura para diferentes taxas de cisalhamento	71
Figura 7.18 - Curvas de viscosidade em função da tensão cisalhante para diversas misturas com pó deformado	72
Figura 7.19 - Curvas de viscosidade em função da tensão cisalhante para três misturas com pó deformado	73

- Figura 7.20 - Curvas de viscosidade versus taxa de cisalhamento para pós com mesma densidade batida e diferentes níveis fração de pó deformado e diferentes níveis de deformação 75
- Figura 7.21 - Valores médios de viscosidade em função do nível de deformação do pó e do empacotamento do pó para taxas de cisalhamento de (a) 300s^{-1} (b) 1000 s^{-1} e (c) 8000 s^{-1} 76
- Figura 7.22 - Curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para pós com mesma densidade batida com e sem pó deformado 77
- Figura 7.23 - Densidade das amostras sinterizadas em função da densidade batida do pó 80
- Figura 7.24 - Densidade das amostras sinterizadas em função da área superficial do pó 80
- Figura 7.25 - Variação da densidade do componente sinterizado em função da densidade batida do pó para vários níveis de deformação do pó 82
- Figura 7.26 - Variação da densidade do componente sinterizado em função do nível de deformação do pó para vários níveis de densidade batida do pó 83

TABELAS

Tabela 2.1 - Comparação de peças fabricadas em termos de capacidade dimensional	13
Tabela 2.2 - Materiais típicos utilizados nos sistemas de ligantes para a MPI	15
Tabela 5.1 - Composição dos 27 sistemas de ligantes	37
Tabela 5.2 - Sistemas selecionados para medida de viscosidade	37
Tabela 5.3 - Sistemas selecionados para medida de viscosidade acrescidos de pó	38
Tabela 5.4 - Pós utilizados no presente trabalho	39
Tabela 5.5 - Composição das misturas de pós estudados	42
Tabela 5.6 - Especificações técnicas do ensaio de moagem	44
Tabela 5.7 - Resultados das Análises de Imagem nos pós deformados	44
Tabela 5.8 - Níveis dos fatores estudados	46
Tabela 5.9 - Delineamento de um sistema 3^3 fracionado, em 3 blocos	46
Tabela 5.10 - Definição dos níveis e fatores estudados	47
Tabela 6.1 - Valores de capilares utilizados para o estudo reológico	51
Tabela 6.2 - Ciclos de estudo de remoção térmica utilizados no presente trabalho	54
Tabela 7.1 - Sistema de ligante utilizado na presente tese	59
Tabela 7.2 - Propriedades reológicas das misturas	62
Tabela 7.3 - Características físicas das misturas de pós utilizadas	66
Tabela 7.4 - Classificação das misturas utilizadas pelo fator de Área Específica de Mistura	68
Tabela 7.5 - Massa resultante das misturas injetadas com pó esférico	78
Tabela 7.6 - Valores obtidos na injeção das misturas com pó deformado	78
Tabela 7.7 - Densidade final dos componentes com pós esféricos sinterizados	80
Tabela 7.8 - Densidade após a sinterização das amostras obtidas utilizando pó deformado	81

RESUMO

Uma das maiores limitações na obtenção de peças por metalurgia do pó é a limitação geométrica imposta às mesmas, principalmente pelo fato de serem obtidas por compactação uniaxial. Outra dificuldade oriunda da compactação uniaxial, é o gradiente de densidade resultante na peça compactada. Uma das alternativas que vem ganhando espaço nos centros de pesquisa e fábricas é a Moldagem de Pós por Injeção (MPI), processo no qual o pó não é simplesmente compactado como nos processos usuais da metalurgia do pó, mas injetado, o que é possível após este ser misturado a um ligante, adquirindo características adequadas para a injeção. O ligante, em uma proporção que varia de 40 a 60% em volume, é homogeneamente misturado ao pó, para em seguida a mistura ser injetada. Obtém-se, assim, a peça na sua geometria final ou muito próxima desta. Como esta mistura se comporta como um fluido à temperatura de injeção, ela pode preencher a cavidade de uma matriz, superando assim as limitações de geometria impostas pela compactação uniaxial. Após a injeção do material, a carga orgânica deve ser removida para que o pó, mantendo a geometria adquirida na injeção, possa ser sinterizado e o componente adquira suas propriedades finais. Pós finos e esféricos são geralmente utilizados devido à sua melhor sinterabilidade e facilidade na injeção. Pós com granulometria mais grosseira ou geometria irregular, apesar de um custo mais baixo, não são muito desejados devido ao seu baixo fator de empacotamento ou baixa sinterabilidade, gerando a necessidade de uma maior quantidade de ligante para fazer a mistura escoar durante a etapa de injeção, dificultando os processos subsequentes como remoção do ligante e sinterização. Neste trabalho estudou-se a influência da distribuição granulométrica do pó e da geometria do pó na viscosidade da mistura pó-ligante assim como nas diversas etapas do processo de MPI. A distribuição granulométrica foi tratada em termos de área superficial específica do pó. O aumento na área superficial de pó, mantendo-se volume constante, não apresentou influência na viscosidade, mas quanto maior área superficial específica na distribuição granulométrica de pó, maiores os valores obtidos de densidade final. Utilizando pós não-esféricos, percebeu-se que quanto maior o nível de deformação do pó maior o aumento provocado na viscosidade, e quanto menor a taxa cisalhante aplicada, mais preponderante esse efeito.

Palavras-chave: metalurgia do pó, moldagem de pós por injeção, sinterização, reologia.

ABSTRACT

A high difficulty in processing parts from metal powder is to obtain the final geometry, as most parts are compacted in an uniaxial matrix. This limits the geometry, as well as engender a powder gradient along the part. Powder Injection Molding (PIM) has been an alternative to the conventional powder materials processes since it results in components with tridimensional shapes and density homogeneity. This is possible when powder is mixed homogeneously to an organic binder system, in a proportion of 40 to 60% in volume in order to achieve adequate rheological properties to be injected. The mixture behaves as a fluid and penetrates cavities with complex shapes giving high geometric capability and density homogeneity to the process. After injection, it is necessary to extract the binder from the parts and to sinter the parts to achieve the final properties. Spherical fine powders are preferred due to its high sinterability and injectability. Coarse and non-spherical powders, although cheaper, are avoided due its lower sinterability and low packing factor, which results in problems during debinding and sintering. In this work the influence of powder granulometry distribution as well as powder geometry in a powder-binder system viscosity were studied in addition to the MPI process steps. Powder granulometry distribution was treated in terms of the superficial powder specific area. The increase of superficial powder specific area, keeping the powder volume constant, does not affect viscosity, but increases the final density of the parts. With non-spherical powders higher powder deformation level resulted in higher viscosity; for small shear rates this effect was stronger.

Key-words: Powder metallurgy, powder injection molding, sitering, rheology

INTRODUÇÃO

O escopo de estudo desta tese é a análise reológica de uma mistura polimérica carregada com pó metálico, utilizada no processo de Moldagem de Pós por Injeção. Foram feitos estudos variando características do pó metálico, analisando sua influência na viscosidade das misturas em estudo.

O escoamento de soluções altamente carregadas com partículas sólidas é encontrado em vários processos industriais. Exemplos se encontram na indústria metal-mecânica, a indústria de processamento de polímeros e na indústria alimentícia. Suspensões carregadas com pós metálicos ou cerâmicos ocorrem em processos tais como na colagem de barbotina, na sinterização com fase líquida, e na moldagem de pós por injeção. Nessas suspensões, o comportamento do fluido carregado em escoamento apresenta-se, via de regra, como um fluido não-newtoniano.

Fluidos não-newtonianos caracterizam-se por uma não proporcionalidade entre a taxa de deformação aplicada e a tensão cisalhante resultante. Isso significa que a taxa de deformação apresenta-se como um fator relevante quando se processa tais suspensões. Estas taxas variam em um grande espectro conforme o processo aplicado a tais suspensões, desde 1 a 10^2 s^{-1} para a colagem de barbotina até 10^2 a 10^5 na moldagem de pós por injeção. Essa variação no espectro da taxa de deformação utilizada em cada processo torna sua análise particular, o que impede generalizações. Essa abordagem individual deve levar em consideração ainda aspectos físicos e químicos da mistura.

Geralmente deseja-se trabalhar tais suspensões com uma máxima carga de sólidos, tendo-se simultaneamente a necessidade de, ao processá-las, obter características reológicas que favoreçam o escoamento, a homogeneidade e a resistência mecânica da mistura. A otimização dessa relação entre fase sólida e fase líquida é fundamental para um adequado processamento da mistura. Um exemplo disso é a sinterização em fase líquida. A presença de uma fase líquida é suficiente para iniciar uma diminuição da resistência mecânica do corpo a verde e, conseqüentemente, um aumento da densidade. Porém, quando a fase líquida é aumentada acima de um valor crítico, a resistência do material compactado cai drasticamente, impedindo que se obtenha uma estabilidade dimensional.

Na moldagem de pós por injeção, quando utiliza-se pós metálicos ferrosos, há uma significativa diferença de densidade entre a fase líquida orgânica ($\sim 1 \text{ g/cm}^3$) e a fase

sólida ($\sim 8 \text{ g/cm}^3$). Com isso, valores de viscosidade para a fase líquida muito baixos promovem uma segregação da fase sólida. Isso se torna mais crítico quando ocorre mudanças abruptas no fluxo de escoamento, fato típico no processo de moldagem por injeção. Porém valores de viscosidade para a fase líquida muito altos limitam a quantidade de fase sólida presente, fazendo que valores críticos de viscosidade sejam facilmente atingidos. A relação ideal é obtida com ligantes de baixa viscosidade e alta resistência mecânica, características não muito fáceis de serem atingidas. Para atingir tais fins busca-se a utilização de uma blenda polimérica, onde características de baixa viscosidade e boa resistência mecânica podem ser aproximadas.

As características reológicas das misturas são afetadas por diversos fatores tais como distribuição de tamanho da partícula, densidade da partícula, geometria da partícula, fração volumétrica da partícula na mistura, taxa de deformação aplicada, temperatura de processamento, homogeneidade partícula-ligante.

Um grande número de artigos encontrados na literatura têm se restringido ao estudo de soluções com partículas esféricas e distribuição monomodal. As dificuldades aumentam quando busca-se distribuições multimodais e ainda quando se varia a geometria da partícula. Observa-se que a grande maioria dos processos industriais apresentam essas características.

Este trabalho estuda a influência que as variáveis associadas às partículas exercem sobre o parâmetro reológico da viscosidade quando medida em taxas de deformação características para o processo de moldagem por injeção. Utilizou-se de pós comerciais que naturalmente apresentam uma larga faixa de distribuição de tamanho de partícula. Variou-se o pó tanto quanto na sua capacidade de empacotamento quanto na fração volumétrica de pó em relação ao ligante. Variou-se também a geometria do pó, partindo do esférico e alterando esse parâmetro em vários níveis. Os resultados de viscosidade foram analisados para avaliar quais os fatores mais significativos nas características reológicas. As demais etapas do processo de Moldagem de Pós por Injeção (MPI) também foram levadas a efeito, concluindo-se assim como as variáveis do pó influenciam o processo de moldagem de pós por injeção como um todo.

O ligante permaneceu inalterado em todo o estudo, assim como a densidade da partícula. Isso se justifica pela preocupação de se otimizar a quantidade de ligante em relação a de partículas no processo de MPI. Uma das maiores dificuldades desse processo se dá na etapa seguinte à injeção, quando se busca a retirada do ligante misturado ao pó. Sem o ligante a peça é uma estrutura muito porosa (variando conforme o volume de ligante agregado ao pó) que é sinterizada na seqüência, seguindo então os passos da metalurgia do pó convencional. A etapa de retirada do ligante é a que requer maior tempo e tolerâncias mais estreitas quanto à faixa de

temperatura, tempo e velocidade de extração. Qualquer problema ocorrido nessa etapa, reflete-se diretamente no componente sinterizado. Assim, é natural que se deseje minimizar a quantidade de ligante na mistura. Isso deve se dar, no entanto, sem prejudicar as propriedades reológicas da mesma, não dificultando a injeção do pó, e, conseqüentemente, não propiciando o aparecimento de defeitos. O entendimento de como fatores que otimizam a fração de pó no ligante, assim como suas características morfológicas influenciam na viscosidade da mistura tornam-se relevantes para a melhora do processo.

Este trabalho é dividido em 9 capítulos. Parte-se de um aspecto geral do assunto a ser tratado, tornando-se o texto mais particularizado e específico ao longo do documento. Assim, no capítulo 1 são abordados os aspectos gerais e mais abrangentes da metalurgia do pó, uma breve contextualização do mercado onde o processo compete, sua aplicação e as rotas de processamento mais usuais, assim como algumas limitações do processo. No capítulo 2 o processo de moldagem de pós por injeção (MPI) é descrito com os parâmetros e características mais relevantes para o processo. Alguns pontos com maior dificuldade de entendimento e necessidade de pesquisa são apontados. No capítulo 3 são exploradas as variáveis referentes à reologia de sistemas particulados tais como fração volumétrica, tamanho e geometria de partícula e taxa de deformação. No capítulo 4 são descritos alguns sistemas de medição reológica, e mais especificamente de medidas de reologia capilar, amplamente utilizada nesse trabalho. No capítulo 5 são descritos o sistema de ligante e o sistema de pós utilizado, e no capítulo 6 é detalhado o procedimento experimental adotado ao longo do trabalho. No capítulo 7 são então apresentados e discutidos os resultados obtidos. As conclusões obtidas no estudo estão compiladas no capítulo 8, seguidas pelas referências bibliográficas utilizadas ao longo do trabalho, e detalhadas no capítulo 9.

METALURGIA DO PÓ

Foi apenas no início do século XX que o processar de materiais metálicos a partir do pó, como processo industrial, tornou-se de interesse comercial e de relevância. Apesar disso, a técnica de fabricar peças metálicas a partir do pó acompanha a história da humanidade a bem mais tempo. Data-se de 3000 a.C. o uso de pó de ferro pelos egípcios, ou de pó de ouro para a confecção de jóias pelos Incas. Acredita-se que peças decorativas no Parthenon em Atenas tenham sido feitas a partir do pó. Mas, com a viabilização da fusão de metais, a técnica de fabricação de materiais metálicos a partir de pós foi, durante milhares de anos, abandonada. Somente com novas necessidades tecnológicas, tais como um maior controle da microestrutura, a obtenção de materiais compósitos, e o processamento de ligas com alta temperatura de fusão, é que se voltou ao uso da metalurgia do pó (Thümmeler e Oberacker, 1993).

Foi em meados da década de 20 que dois produtos fabricados via metalurgia do pó emergiram industrialmente impulsionando o desenvolvimento tecnológico do processo. O primeiro deles foi um compósito à base de cobalto e carbeto de tungstênio, o metal duro. Desenvolvido inicialmente como material para matriz de trefilação, foi amplamente utilizado como ferramentas de corte e matrizes para conformação a quente. O segundo material foi o bronze para mancais autolubrificantes, fabricados a partir de uma mistura de pó de cobre e pó de estanho e grafite. O produto sinterizado, sob condições específicas, apresenta uma porosidade em torno de 25 %, que pode ser impregnada com óleo, servindo como reservatório de lubrificante.

Na década de 40 começaram a surgir peças estruturais, principalmente de ferro. Primeiramente utilizadas em situações de baixa solicitação, devido à alta porosidade residual (em torno de 10 %), ganhando mercado à medida que o desenvolvimento tecnológico do processo se expandia.

Ao longo dos últimos 30 anos o maior desenvolvimento científico e tecnológico, permitindo um controle mais rígido do processo de fabricação e, conseqüentemente, a obtenção de peças com melhores propriedades mecânicas, levou a uma rápida expansão da tecnologia e do mercado de peças sinterizadas. Ainda, os avanços tecnológicos na área de fabricação de pós metálicos, reduzindo os custos dos mesmos, aumentou a competitividade com outros processos. A facilidade de automação completa do ciclo produtivo, bem como, a

versatilidade na obtenção de componentes acabados com estreitas tolerâncias dimensionais, características inerentes as técnicas da metalurgia do pó, contribuíram substancialmente para a sua expansão (Thümmler e Oberacker, 1993).

Os maiores consumidores de peças fabricadas pela metalurgia do pó estão na indústria automobilística (cerca de 70 % do mercado americano, o maior mercado consumidor). Na seqüência vem a indústria de componentes para telefonia celular, instrumentação cirúrgica, artefatos esportivos, e indústria de equipamentos para informática (White, 2000). A indústria da metalurgia do pó apresenta boas perspectivas de crescimento; no ano de 1999 houve um aumento de 10 % do mercado japonês de peças produzidas pela rota da metalurgia do pó.

Os processos baseados na metalurgia do pó, que num passado recente, no que se refere a peças estruturais, eram considerados como segunda alternativa ou processos de “*segunda classe*”, têm se tornado cada vez mais a opção principal na escolha do processo de fabricação de peças para muitas aplicações, competindo não só no preço mas, também, na qualidade.

A metalurgia do pó é utilizada nas seguintes situações:

1. *Alternativa mais econômica*: a fabricação via metalurgia do pó é mais econômica quando se requer estreitas tolerâncias dimensionais da peça e grandes lotes de peças iguais em série.

2. *Superioridade tecnológica*: quando é necessário um preciso controle de composição química, microestrutura, porosidade, tamanho de grão, tipos de fases e suas quantidades relativas, opta-se pela metalurgia do pó. Como conseqüência, ainda, o material irá apresentar propriedades físicas e mecânicas superiores aos processos convencionais;

3. *Único processo viável*: alguns materiais tais como metais refratários, acabam tendo como única técnica viável de processamento a metalurgia do pó.

A fabricação de peças via metalurgia do pó pode se dar por diversas rotas alternativas. A seguir são descritos, de forma resumida, os principais passos da fabricação de ferro e aço sinterizado que são os materiais mais empregados na metalurgia do pó e que foram escolhidos como materiais bases para o desenvolvimento da presente pesquisa (Thümmler, Oberacker, 1993). O processo é apresentado de forma esquemática na Figura 1.1.

1.1 Obtenção do Pó

Fabrica-se pós metálicos das mais variadas maneiras, sejam processos mecânicos (moagem), químicos (redução, processo carbonila), térmico (atomização). A definição do processo de fabricação resulta em características e propriedades distintas do pó (forma, tamanho e distribuição de tamanho, composição química, escoabilidade, densidade aparente, compactabilidade, etc.). Estas características influenciam decisivamente no comportamento do pó nas etapas de fabricação posteriores, bem como, nas características finais da peça.

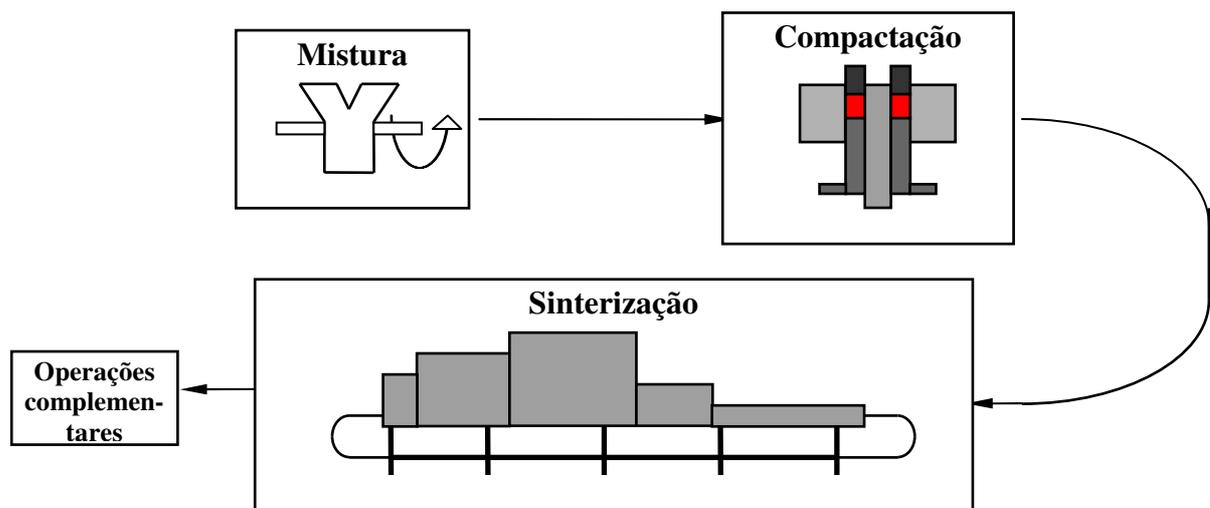


Figura 1.1 - Fluxograma do processo de obtenção de peças via metalurgia do pó.

1.2 Preparação dos Pós para a Compactação

Após a sua produção os pós devem, ainda, ser preparados para a compactação ou a moldagem. As seguintes operações podem ser necessárias:

- Preparação de misturas (pesagem e mistura dos componentes que irão fazer parte do material)
- Mistura de ligantes e lubrificantes.

A adição de lubrificantes é obrigatória; adiciona-se lubrificante com objetivo de diminuir o atrito entre as partículas de pó e entre o pó e o ferramental, bem como, para facilitar a extração. A presença do lubrificante reduz os gradientes de densidade na compactação, diminui o desgaste do ferramental de compactação e minimiza a carga de extração da peça, evitando ocorrência de falhas como trincas.

Ligantes são adicionados ao pó quando este, após a compactação, não apresenta resistência a verde suficiente para a sua extração e o seu manuseio (peça verde).

Os lubrificantes, assim como os ligantes, são removidos ou extraídos antes da sinterização propriamente dita (debinding, dewaxing). Lubrificantes sólidos como a grafita e os sulfetos só podem ser utilizados quando estes componentes podem fazer parte da liga final, devido a impossibilidade de serem removidos após a compactação.

1.3 Compactação

A etapa de compactação tem as funções de obtenção da geometria da peça (shaping) e densificação da massa de pós. Na metalurgia do pó ferrosa, ao contrário da cerâmica, a principal etapa de densificação não é a sinterização e sim a compactação. Esta pode ser feita de várias maneiras distintas:

- com aplicação de carga;
- sem aplicação de carga;
- a frio (temperatura ambiente) e,
- a quente (acima da temperatura de recristalização)

Do ponto de vista de ciência dos materiais, a compactação a frio é realizada em temperaturas onde mecanismos de recristalização e de difusão podem ser negligenciados. Na maioria dos casos, a compactação a frio ocorre à temperatura ambiente, enquanto que a compactação a quente, também chamada de "Sinterização Assistida por Pressão", é realizada em altas temperaturas.

As principais técnicas de compactação com aplicação de pressão são:

- Compactação uniaxial em matriz
- Compactação isostática
- Laminação de pós
- Extrusão de pós
- Forjamento de pré-sinterizados
- Injeção de pós

A compactação uniaxial em matriz rígida é o tipo de compactação mais utilizada por ser a técnica mais econômica. No entanto, ela não permite a introdução de detalhes geométricos perpendiculares à direção de aplicação da carga. Estes devem ser produzidos após a sinterização, por usinagem.

1.4 Sinterização

Sinterização é o transporte de matéria, ativado termicamente, em uma massa de pós ou um compactado poroso, resultando na diminuição da superfície específica livre pelo crescimento de

contatos entre as partículas, redução do volume poroso e alteração da geometria dos poros. Considerando-se aspectos mais práticos, a sinterização é um tratamento térmico de uma massa de pós (compactada ou não), visando alterar suas propriedades na direção do corpo livre de poros. Neste tratamento térmico controla-se os seguintes parâmetros:

- Velocidade de aquecimento e resfriamento
- Tempo e temperatura
- Atmosfera do forno

A força motriz da sinterização é a diminuição da energia livre do sistema ($\Delta G < 0$) através de:

- Diminuição da superfície livre específica (crescimento de contatos entre as partículas gerando continuidade de matéria, diminuição do volume poroso e arredondamento dos poros);
- Eliminação dos defeitos de rede fora do equilíbrio termodinâmico (discordâncias, defeitos de ponto, outros);
- Eliminação de heterogeneidades em sistemas multicomponentes (homogeneização química, ou seja, eliminação de gradientes de composição).

O processo pode ocorrer tanto em reações no estado sólido, como na presença de uma fase líquida (Waldron e Daniell, 1978). Industrialmente, a sinterização é normalmente realizada em fornos contínuos, com controle de atmosfera.

Ainda, pode-se aliar às três etapas anteriores, alguns outros passos adicionais, que visam uma adequação do produto final, tais como calibração, infiltração, forjamento.

Algumas dificuldades ainda inibem uma maior aplicação de peças sinterizadas, como uma certa limitação geométrica, já que o processo de compactação uniaxial em matrizes, a forma de compactação mais utilizada industrialmente (por ser mais econômica), impossibilita a obtenção de furos transversais ao eixo de compactação ou ainda peças com roscas ou detalhes geométricos similares. Nesses casos, são necessárias operações complementares de acabamento nas peças, encarecendo-as.

A busca pelo desenvolvimento de processos de fabricação que permitissem a obtenção de componentes sinterizados superando tais limitações levou a criação de processos “híbridos”, combinando diferentes tecnologias de processamento de materiais com a metalurgia do pó. Entre eles pode-se citar :

- laminação e extrusão de pós;
- forjamento a quente ou a frio de pré-formas sinterizadas;
- moldagem de pós por injeção.

Dentre esses processos, a moldagem por injeção tem desde a década de 70, e mais intensamente nos últimos dez anos, crescido no mercado e centros de pesquisa. Isso se deve à sua capacidade de gerar peças uniformemente densas, de excelente acabamento superficial,

boas propriedades mecânicas, e principalmente, devido à grande liberdade geométrica tridimensional que se obtém no projeto de peças. Desta forma, os projetos de peças sinterizadas, quando fabricadas por moldagem de pós por injeção superam sua maior limitação, podendo ter-se componentes geometricamente mais complexos, sem a necessidade de operações secundárias.

MOLDAGEM DE PÓS POR INJEÇÃO

A obtenção de componentes poliméricos reforçados com cargas sólidas na forma de pós (principalmente pós cerâmicos) por injeção já é algo relativamente conhecido e utilizado industrialmente. A moldagem de pós por injeção utiliza do mesmo princípio, apenas aumentando a carga de pós para mais de 50 % em volume e retirando a parte orgânica depois da peça injetada. Segue-se então, guardadas algumas diferenças, os passos da sinterização convencional. Com isso, supera-se as limitações geométricas impostas pela compactação uniaxial, garante-se um gradiente mínimo de densidade na peça, e permite-se a obtenção de peças acabadas de uma variedade de materiais de engenharia, não só metálicos, como cerâmicos, compósitos e intermetálicos.

Foi em 1930 que iniciou-se as primeiras experimentações com a injeção de pós metálicos agregados a uma carga polimérica. Em 1940 surgiu a primeira patente na área, mas somente em 1970 começou a apresentar relevo no mercado de produção de peças com geometrias complexas, onde iniciam-se os primeiros processos industrialmente viáveis. Na década de 90 o mercado segmentou-se, especializando-se em algumas aplicações e na utilização de alguns materiais específicos. Para esta primeira década do século XXI, espera-se um substancial crescimento de mercado com a superação de limitações tecnológicas que ainda amarram uma maior aplicação do processo (German, 2000).

2.1 Mercado Potencial

O mercado mundial de peças metálicas injetadas engloba hoje um montante de US\$ 800 milhões por ano, apresentando um crescimento de 22 % ao ano. Prevê-se um mercado potencial para o ano 2010 da ordem de US\$ 2,1 bilhões, com um crescimento de vendas exponencial de 1985 até 2005. Hoje o mercado consumidor envolve principalmente componentes automotivos (com aproximadamente 15 % do mercado), peças ortodônticas, componentes de armas de fogo, peças para máquinas fotográficas, ferramentas de corte, engrenagens, instrumentos cirúrgicos e implantes biomédicos.

Em 1997 existiam no mundo cerca de 240 empresas de moldagem de pós por injeção (MPI), e em torno de 12 fornecedores de matéria prima. Três anos depois, já existiam 375 empresas fabricantes de componentes via MPI, e mais de 20 fornecedores de matéria prima, empregando mais de 6.000 pessoas. Na Europa são 120 empresas, fabricando mais de 1000 toneladas ao ano de componentes com mais de 300 injetoras utilizadas na MPI, sendo atualmente o mercado mais promissor (Cornwall, 2000).

A princípio não haveria limitação quanto à especificação do pó a ser injetado, seja metálico ou cerâmico, mas o mercado para moldagem de pós por injeção está evoluindo naturalmente para ligas com ponto de fusão acima de 1000 °C, com cerca de 80 % das peças com dimensão máxima de 100 mm, e volume não maior que 100 cm³. Poucas ligas metálicas representam mais da metade dos componentes injetados, assim como a grande maioria dos materiais cerâmicos produzidos via moldagem por injeção estão entre os não óxidos como nitreto de silício e carbeto de silício. O mercado de peças metálicas injetadas é na maior parte dominado por componentes de aço inoxidável e de ferro (com cerca de 21 % do mercado cada), sendo o aço inoxidável o que apresenta um maior crescimento de aplicação assim como um maior ganho financeiro (Cornwall, 2000). Aços baixa liga com teores de Ni entre 2 a 7 % são bastante utilizados em componentes mecânicos com boas propriedades de resistência à fadiga. Ligas Fe-Ni injetadas também são bastante utilizadas para fins magnéticos com excelente controle da microestrutura e tamanho de grão. Ligas injetadas resistentes ao calor (com alto teor de Cr e Ni) tem um grande campo de aplicação em componentes para turbinas a jato, motores de aeronaves e equipamentos de cortes. Aços inoxidáveis, principalmente 316L e 17-4 PH são amplamente utilizados, seja para aplicações médico-odontológicas, no primeiro caso, como em componentes nos quais propriedades mecânicas são um fator decisivo, no segundo caso. Alguns componentes produzidos pela moldagem de pós por injeção são ilustrados na Figura 2.1.

Quanto a mercados fabricantes, cerca de 49 % das vendas de componentes produzidos é de responsabilidade dos Estados Unidos, seguido pela Europa (25 %) e Asia (26 %) (Cornwall, 2000).



Figura 2.1 - Exemplos de componentes produzidos por moldagem de pós por injeção.

2.2 Competitividade do Processo

As propriedades de peças obtidas no processo MPI são competitivas com outros processos tradicionais de fabricação, chegando a valores de resistência de 3 GPa combinado com 3 % de alongamento. Devido ao custo inicial do ferramental, o processo se mostra mais vantajoso para peças de geometrias complexas, com altos requisitos de propriedades mecânicas e alta produção. Na verdade, dois fatores determinantes no processo de fabricação a ser adotado são a complexidade geométrica e a quantidade de peças em série, conforme apresentado na Figura 2.2 Alguns nichos de mercado para MPI são aqueles tradicionalmente ocupados pela fundição de precisão e pela rota de compactação uniaxial da metalurgia do pó que se utilizam de operações secundárias (Gummesson, 1989). A moldagem por injeção se mostra competitiva em situações em que ocorre um desenvolvimento de projeto específico. Essa vantagem ocorre efetivamente na substituição de operações complementares necessárias à execução do componente, pelo fato de que a moldagem por injeção consegue incorporar tais passos. Em situações nas quais componentes são produzidos separadamente exigindo uma montagem posterior também pode haver vantagem na substituição do processo.

Grandes barreiras para expansão do processo se mostram no custo do pó, no alto tempo de desenvolvimento e confecção de ferramental, e ainda na falta de pessoal especializado. Mesmo assim, o mercado de fabricação de componentes via moldagem de pós por injeção se mostra

bastante atraente. Enquanto na metalurgia do pó tradicional têm-se comercializado algo em torno de US\$ 110.000,00 por empregado, e na indústria de injeção de plástico em torno de US\$ 135.000,00, na MPI esse valor chega a US\$ 209.000,00. A porcentagem de lucro sobre vendas que na metalurgia do pó tradicional gira em torno de 6,5 %, é de 3,5 % na indústria de injeção de plástico, e de 12,4% na MPI, demonstrando assim um potencial intrínseco ao processo.

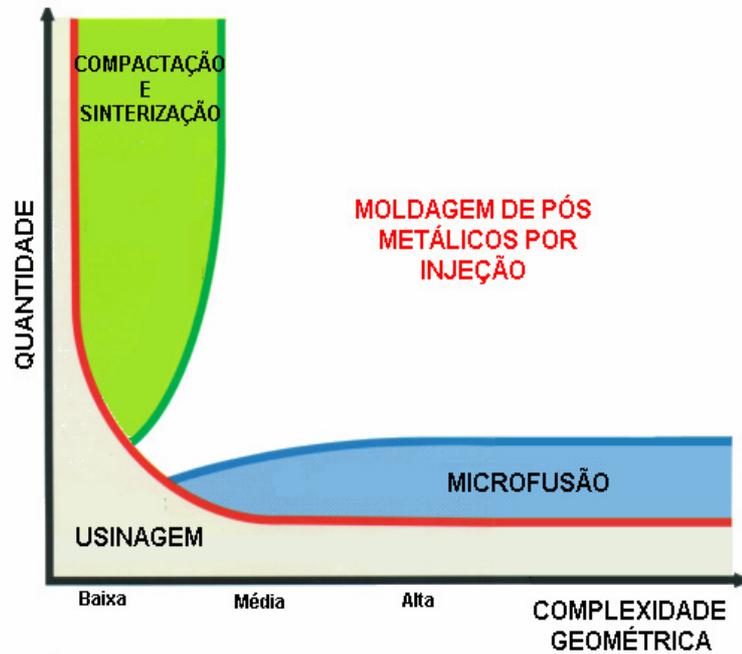


Figura 2.2 - Área de abrangência da moldagem de pós por injeção.

Geometricamente, a moldagem por injeção também apresenta vantagens sobre processos metalúrgicos convencionais, permitindo uma maior flexibilidade no projeto de peças. Ainda, o processo é capaz de trabalhar em tolerâncias dimensionais em torno de 0,5 %, podendo chegar até a 0,3 %. Um dos processos que competem com a Moldagem de Pós por Injeção é a Microfusão. A Tabela 2.1 apresenta uma comparação entre as capacidades dimensionais desses dois processos.

Tabela 2.1 Comparação de peças fabricadas em termos de capacidade dimensional (EPMA, 1998)

Propriedades	Microfusão	Moldagem por Injeção
Diâmetro mínimo de furo	2 mm	0,4 mm
Prof. Máx. de furo c/ diâm. 2mm	2 mm	20 mm
Espessura mínima de parede	2 mm	< 1 mm
Espessura máxima de parede	Ilimitada	5 mm
Tolerância a uma dimensão de 14 mm	± 0.2 mm	± 0.06 mm
Rugosidade Superficial [Ra]	5µm	4µm

2.3 O Processo

Os passos do processo de moldagem de pós por injeção estão esquematizados na Figura 2.3. O pó a ser injetado é misturado a um sistema de ligante, composto de um polímero base e aditivos para melhorar as propriedades reológicas e de interface, homogeneamente. A seguir, a mistura é levada à injetora, semelhante às utilizadas para processar termoplásticos, onde adquire a geometria final desejada. Algumas modificações no projeto de moldes são necessárias, assim como nos parâmetros de injeção, se comparados aos utilizados para polímeros. Em seguida, faz-se necessária a retirada da carga orgânica do componente. Isso é feito geralmente em duas etapas, uma química seguida de uma remoção térmica do material. A peça com uma porosidade bastante elevada (equivalente ao volume da carga orgânica utilizada) é então sinterizada, adquirindo os valores finais de porosidade e propriedades mecânicas.

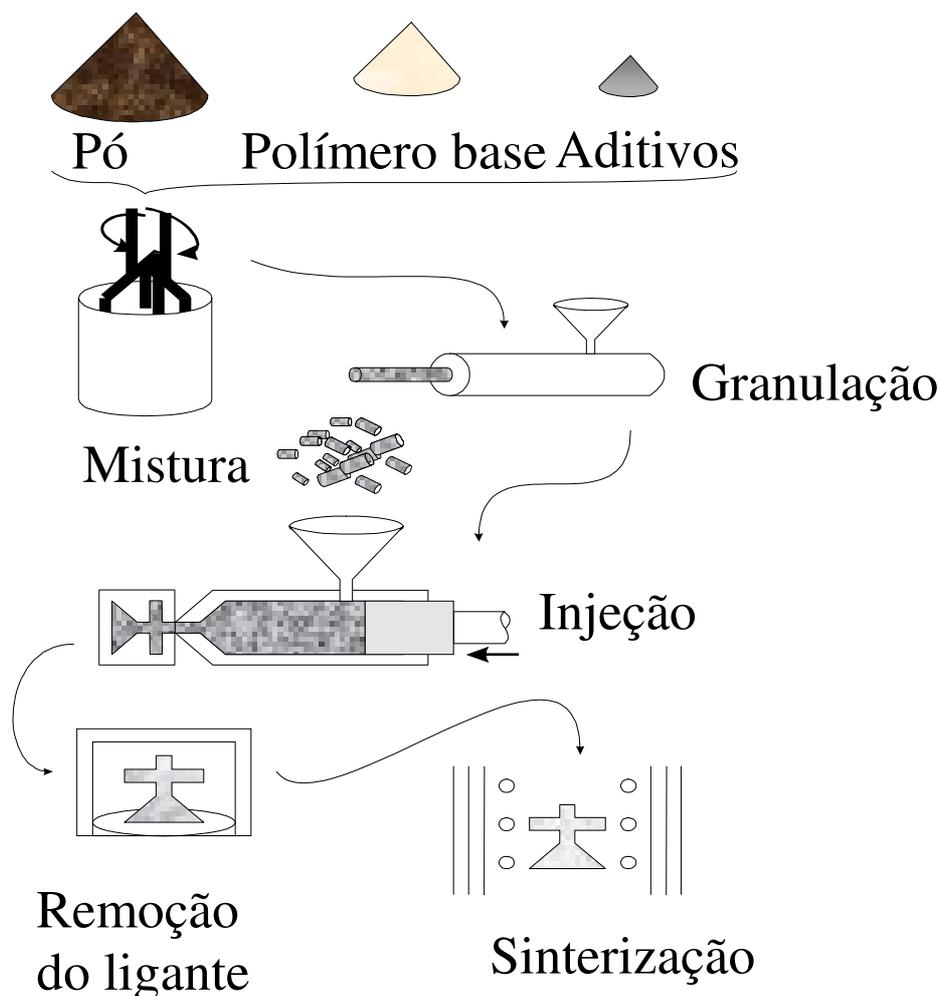


Figura 2.3 - Fluxograma do processo de moldagem de pós por injeção.

2.3.1 Sistemas de Ligantes

São formados, usualmente, por um polímero majoritário, que irá influenciar decisivamente nas características do ligante, juntamente com aditivos agregados ao polímero base, visando melhorar suas propriedades tais como, viscosidade, molhabilidade e facilidade na remoção química.

Na Tabela 2.2 são mostrados os componentes mais comuns em sistemas de ligantes para pós metálicos. Valores típicos para esses sistemas de ligante são em torno de 50 % em volume do ligante composto pelo polímero majoritário e o restante se dividindo entre os aditivos. Polímeros com baixo peso molecular (ceras) contribuem para que o ligante apresente uma baixa viscosidade, enquanto que o polímero majoritário evita formação de aglomerados do pó.

Tabela 2.2 - Materiais típicos utilizados nos sistemas de ligantes para a MPI.

POLÍMERO MAJORITÁRIO	ADITIVOS
Polipropileno	Ácido Esteárico
Polietileno	EVA
	Ceras
	Parafina

2.3.2 Pós Utilizados

Partículas típicas para a moldagem por injeção são esféricas com diâmetros inferiores a 20 μm , em contraste com partículas da metalurgia do pó convencional que estão em torno de 40 μm . Isso proporciona uma contração intensa durante o processo de sinterização; consegue-se peças sinterizadas com densidade de 95 % da teórica partindo de uma peça a verde com densidade de 35 a 55 %. Porém, caso não haja uma distribuição extremamente homogênea das partículas ao longo da peça, essa terá sérios problemas de empenamento durante a contração (Erickson, 1993). Pós utilizados para MPI estão ilustrados na Figura 2.4. Pode-se notar uma ampla variação na geometria de pós possíveis de serem utilizados nesse processo, dependendo da necessidade e das características desejadas na peça durante e após o processamento.

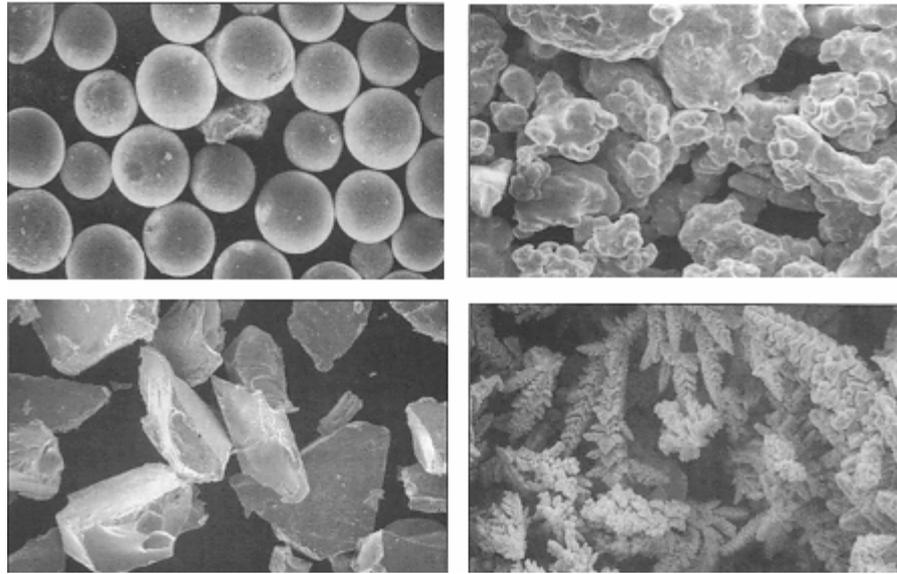


Figura 2.4 - Pós típicos para utilização em moldagem por injeção de pós metálicos (German, 1997b).

2.3.3 Mistura

Uma vez selecionados o pó e o ligante, o próximo passo é a mistura de ambos. A homogeneização do pó no ligante durante a mistura é fundamental para a obtenção de peças adequadas. Todos os parâmetros do restante do processo, assim como as características finais do sinterizado são influenciados por essa etapa (Erickson, 1993).

Ao longo do processo de mistura deve-se eliminar aglomerados existentes no pó, assim como envolver todas as suas partículas com o ligante. É justamente essa necessidade de envolvimento de todas as partículas pelo ligante que determina a fração volumétrica crítica máxima de pó no ligante. Assim, define-se fração volumétrica crítica de pó como o volume máximo de pó possível de ser adicionado a um ligante com o total envolvimento das partículas do pó pelo ligante. Uma vez respeitada a fração volumétrica crítica, tende-se a um total envolvimento de todas as partículas pelo ligante, impedindo contato partícula-partícula na mistura. Na Figura 2.5 são mostradas, esquematicamente, essas situações. A uniformidade de densidade em nível micro e macroscópico na peça garante uma retração uniforme e isotrópica. Extrusoras de rosca dupla são mais eficientes porque combinam altas taxas de cisalhamento com baixo tempo de residência a altas temperaturas (German, 1990).

2.3.4 Moldagem

O passo seguinte à preparação da mistura é a moldagem. Nesta etapa são usados equipamentos convencionais para a injeção de polímeros. Como a condutividade e a difusividade térmica do metal é muito maior do que a de termoplásticos, as temperaturas de molde utilizadas na injeção de pós tendem a ser maiores do que aquelas normalmente utilizadas para termoplásticos. Os valores de pressão de injeção assim como a pressão de recalque utilizados na presença de pós são mais altos do que aqueles encontrados na injeção de polímeros, assim como os gradientes de temperatura resultantes são mais elevados (Najmi, 1994).

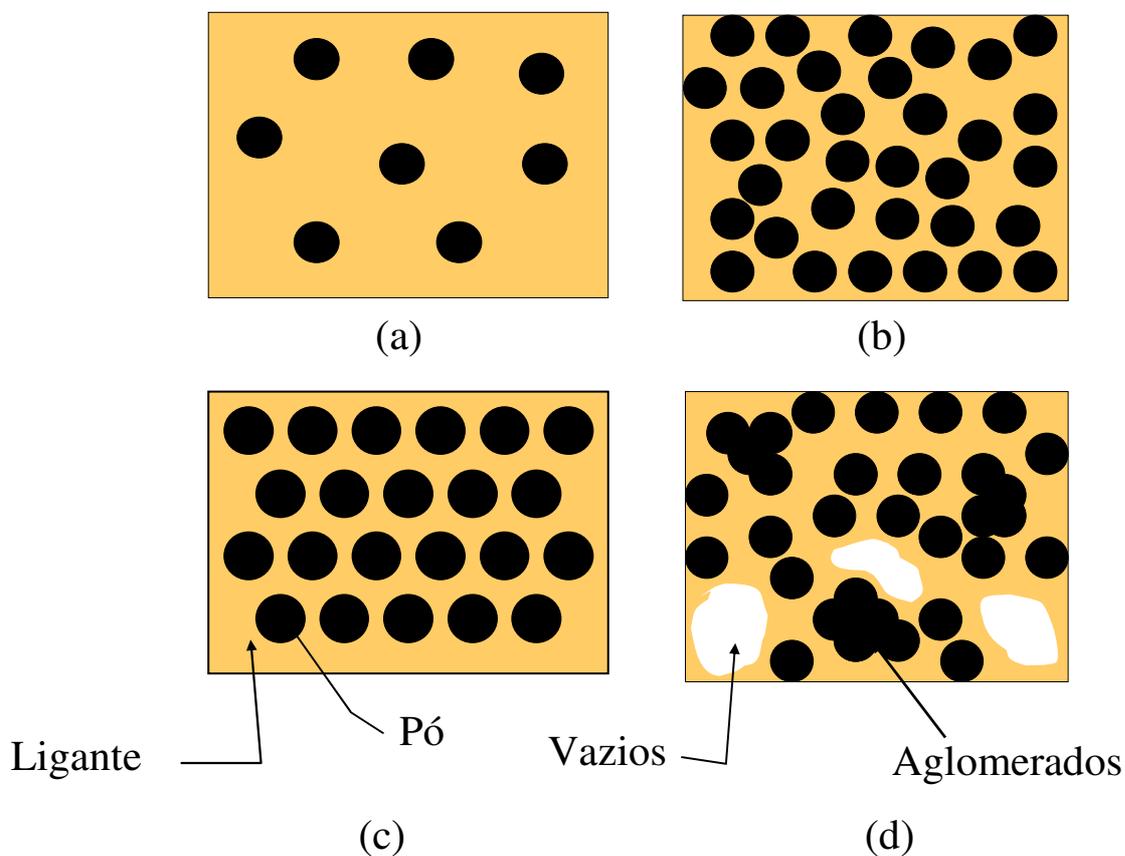


Figura 2.5 - Desenho esquemático de uma mistura pó-ligante (a) com baixa fração volumétrica; (b) com alta fração volumétrica; (c) uniformemente distribuído; (d) com problemas de distribuição.

Defeitos como trincas, vazios, linhas de soldagem, segregação, são induzidos durante a injeção. O conhecimento do comportamento da mistura quando submetida às tensões cisalhantes na injetora, ou seja, seu comportamento reológico, permite um maior controle do processo de injeção e possibilita a otimização do projeto de moldes e do sistema de alimentação, através da simulação do preenchimento da cavidade (German, 1997a).

2.3.5 Remoção do Ligante

A remoção do ligante pode se dar de variadas formas. Historicamente é a etapa mais demorada no processo MPI. As técnicas mais comuns envolvem uma combinação de extração química (por solvente) e térmica (evaporação), ou por capilaridade e evaporação. Dependendo das dimensões da peça essa etapa pode levar de 2 a 60 horas. Os maiores tempos estão associados a peças com secções transversais maiores e pós com menores tamanhos

A etapa de retirada do ligante deve ser lenta o suficiente para permitir sua evaporação. Taxas elevadas de aquecimento produzem a decomposição do ligante em carbono antes da evaporação não permitindo a retirada total deste. Isso tudo resulta em processos muito lentos e rigidamente controlados de retirada do ligante. Esse problema pode ser superado com sistemas de ligantes multifásicos, em que um componente do ligante é retirado enquanto o outro permanece agregando às partículas. Atualmente a retirada química do ligante é a forma mais rápida de se proceder, sem alterações geométricas no injetado. Assim, à medida em que uma porosidade interligada é criada, pela retirada química de uma das fases, é facilitada a retirada da segunda fase que pode ser removida, geralmente, por processos termicamente ativados, em taxas mais elevadas, sem causar danos. Na Figura 2.6 pode-se observar a evolução da microestrutura ao longo do processo de remoção do ligante.

2.3.6 Sinterização

A sinterização das peças, após a retirada do ligante, é feita geralmente em fornos de batelada. É primordial que na sinterização se obtenha valores de densidade adequados, com estreito controle dimensional. É inerente a dependência da sinterização com as características do pó (tamanho e área superficial), parâmetros do processo (temperatura, tempo, atmosfera e taxa de aquecimento) e nível de empacotamento do pó ao ser injetado. As temperaturas de sinterização utilizadas são semelhantes às da metalurgia do pó convencional porém com ciclos de aquecimento muito mais lentos. Isso é necessário para garantir que possíveis resíduos de ligantes sejam eliminados.

Depois da remoção do ligante as peças apresentam uma porosidade próxima de 60 % enquanto que após a sinterização a densidade dessas peças se aproxima de 100 %. Essa substancial contração pode ocasionar sérios problemas dimensionais nas peças caso não se tenha um bom controle das etapas anteriores e do projeto do ferramental.

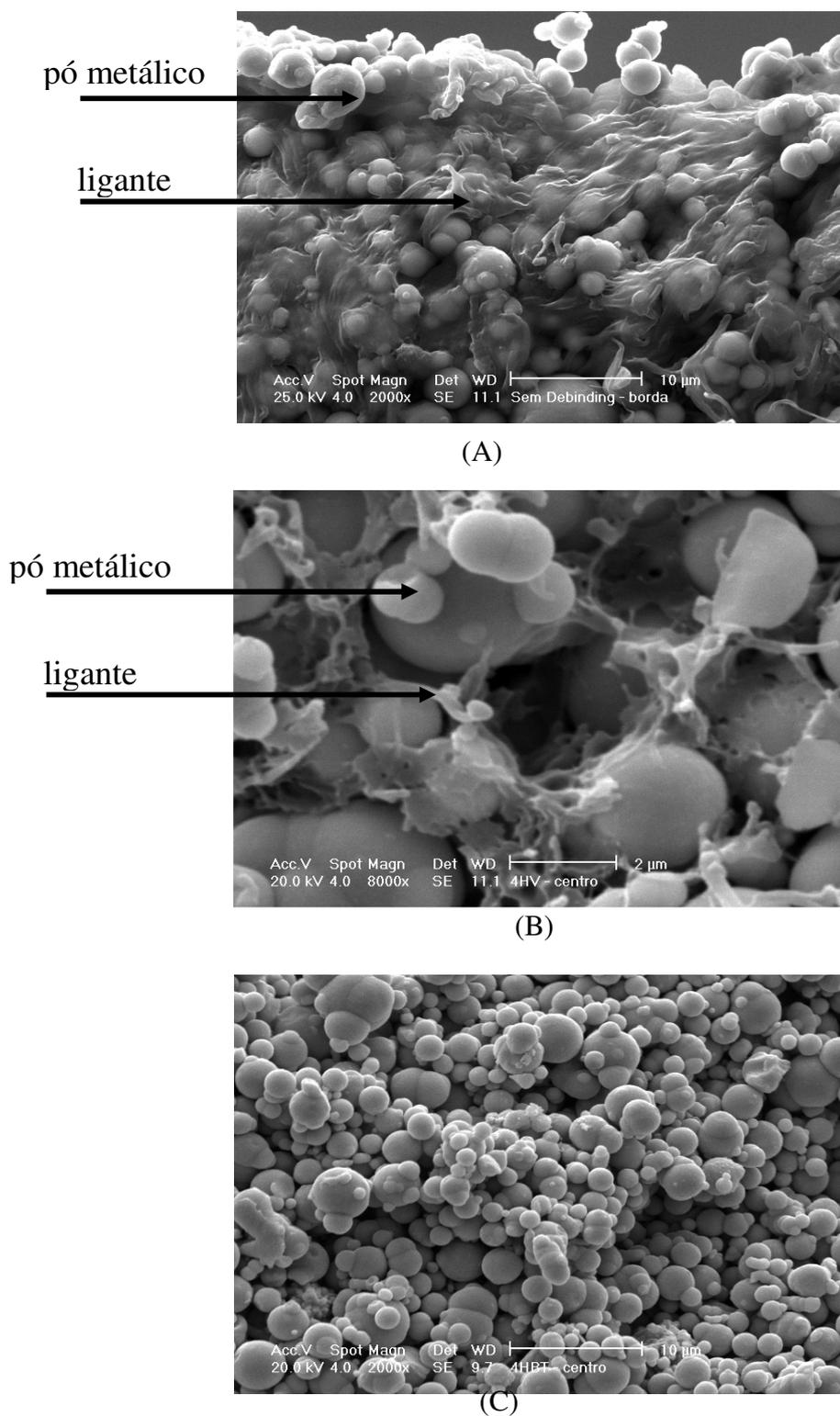


Figura 2.6 - Evolução da microestrutura desde (a) a peça injetada; (b) após a etapa química de remoção do ligante; (c) após a remoção térmica do ligante.

REOLOGIA DE SISTEMAS PARTICULADOS

Uma maneira de se classificar os fluidos é de acordo com o seu comportamento quando sujeitos a uma tensão cisalhante. Além dos fluidos newtonianos, em que a viscosidade independe da taxa de cisalhamento, existem fluidos nos quais a viscosidade pode aumentar quando do aumento desta taxa; a estes materiais dá-se o nome de dilatantes. Quando a viscosidade diminui à medida que a taxa cisalhante aumenta, o fluido é denominado de pseudoplástico. A grande maioria dos polímeros comerciais apresenta esse tipo de comportamento. Na Figura 3.1 observa-se o comportamento da viscosidade destes três tipos de materiais em função da taxa de cisalhamento, relacionando ainda a taxa cisalhante com valores adotados em processos de polímeros.

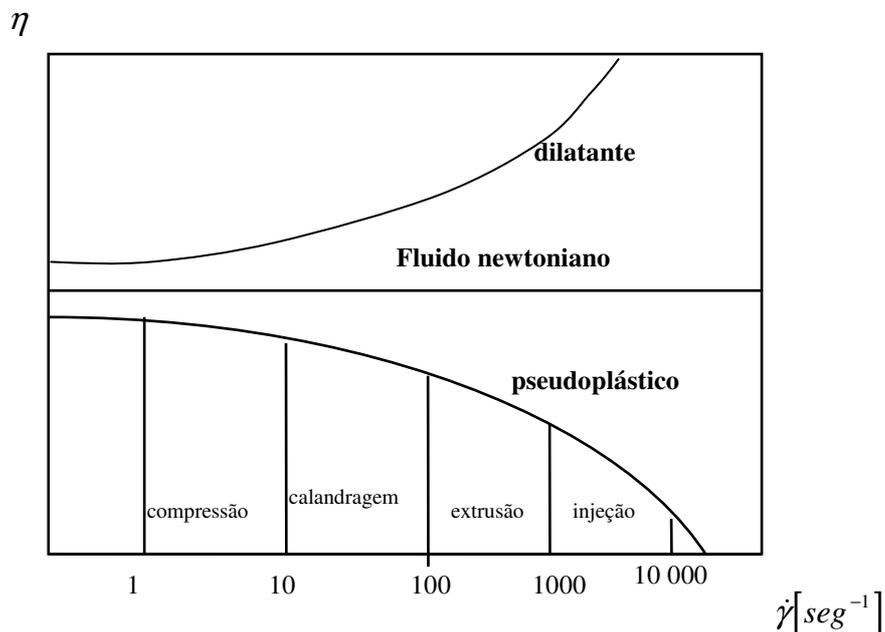


Figura 3.1 - Comportamento da viscosidade de materiais em função da taxa de cisalhamento normalmente encontrada nos processos convencionais (Bretas e D'Avila, 2000).

Existem ainda fluidos cujo comportamento pode alterar-se ao longo do tempo, mesmo com os esforços externos mantendo-se constantes; isto é, a viscosidade também é função do tempo, além de ser da taxa de cisalhamento e da tensão cisalhante. Se um material, quando

submetido a tensões cisalhantes, constantes tem seus valores de viscosidade diminuídos ao longo do tempo, é denominado de tixotrópico. Quando a viscosidade tende a aumentar com o tempo, o material é denominado de reopéxico. Assim, todo fluido tixotrópico é um fluido pseudoplástico e todo fluido reopéxico é um dilatante. Porém, nem todo pseudoplástico ou dilatante é um tixotrópico ou reopéxico, respectivamente (Bretas e D'Avila, 2000). Na Figura 3.2 pode ser observado o comportamento destes materiais ao longo do tempo.

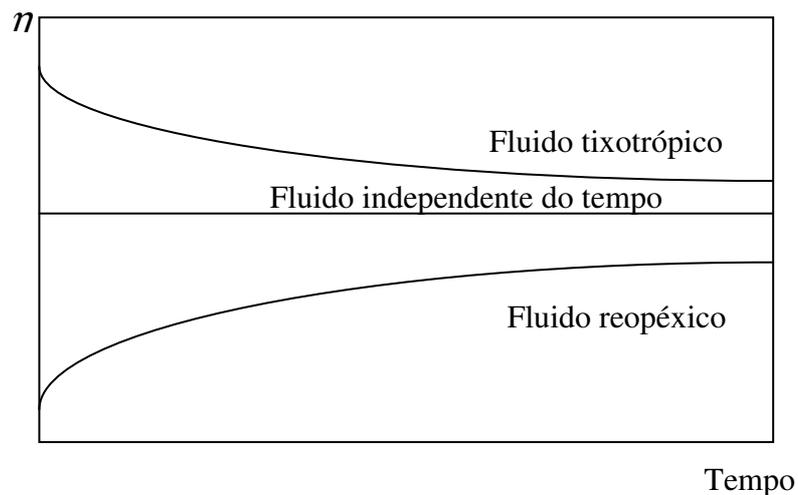


Figura 3.2 - Comportamento da viscosidade de materiais dependentes do tempo.

Na presença de cargas estranhas à estrutura polimérica o comportamento reológico do polímero tende a se alterar, variando com diversos fatores. São estes fatores que serão explorados ao longo deste capítulo.

Deve-se manter em mente que o objetivo a ser perseguido aqui é trabalhar com cargas elevadas buscando um compromisso entre o aumento da fração de sólido e o correspondente aumento na viscosidade da mistura.

3.1 Dependência da Fração Volumétrica de Sólidos

Este é um dos parâmetros mais importantes na influência de aspectos reológicos de misturas sólido-líquido (Mooney 1951, Farris 1968, Lewis e Nielsen 1968, Ackerman e She 1979, Metzner 1985, Macosko 1994, Dabak e Yucel 1987, German 1990). Um dos trabalhos clássicos na área de partículas sólidas em solução em fluidos é o realizado por Einstein (1906,

1911). Einstein deduziu uma relação entre a viscosidade e a fração volumétrica sólida na mistura, assumindo partículas esféricas. A expressão final é dada por,

$$\eta = \eta_s \left(1 + \frac{5}{2} \phi \right) \quad (3.1)$$

onde ϕ é a fração volumétrica de sólido em suspensão e η_s é a viscosidade do solvente. Por esta relação percebe-se que o tamanho das partículas não afeta as medidas de viscosidade e a temperatura influencia na medida em que altera η_s . Pode-se observar na Figura 3.1 que realmente a concentração volumétrica controla a viscosidade e que à medida em que a densidade de partículas aumenta, não havendo ligante suficiente no sistema para lubrificar o deslizamento das partículas, a viscosidade tende ao infinito. Os dados são plotados em função da viscosidade relativa, que pode ser definida como a relação entre a viscosidade da mistura e a viscosidade do solvente.

A relação levantada por Einstein é limitada a soluções tão diluídas a ponto de não haver interação apreciável entre as partículas (Mooney 1951, Farris 1968, Metzner 1985). No esforço de ampliar a equação de Einstein para suspensões com altas concentrações vários trabalhos foram realizados.

Mooney (1951) propôs uma equação para soluções concentradas de partículas esféricas rígidas monodispersas na seguinte forma

$$\ln \frac{\eta}{\eta_s} = \left(\frac{2,5\phi}{1 - k\phi} \right) \quad (3.2)$$

onde η, η_s são, respectivamente, a viscosidade da suspensão e do solvente, ϕ é a fração volumétrica das esferas em suspensão e k é uma constante de aglomeração. Essa constante é levantada empiricamente, e usualmente varia em torno de 1,35 a 1,91 (Metzner, 1985).

Posteriormente, Lewis e Nielsen (1968) utilizaram-se da equação 3.2 para estudos de viscosidade de suspensões tanto com partículas esféricas isoladas como agregadas, adaptando-a para

$$\ln \frac{\eta}{\eta_s} = \left(\frac{K_e \phi}{1 - S\phi} \right) \quad (3.3)$$

onde K_e varia de 2,5 para esferas isoladas até um valor máximo de 4,9 para agregados compostos de muitas partículas. O valor de S pode ser obtido aproximadamente como o inverso da fração volumétrica máxima ϕ_m obtida por medidas de sedimentação. Dados experimentais levantados por Lewis e Nielsen (1968) confirmam a não influência do tamanho das esferas no aumento da viscosidade, assim como a não alteração do caráter newtoniano do solvente, a não ser para frações volumétricas acima de 0,45.

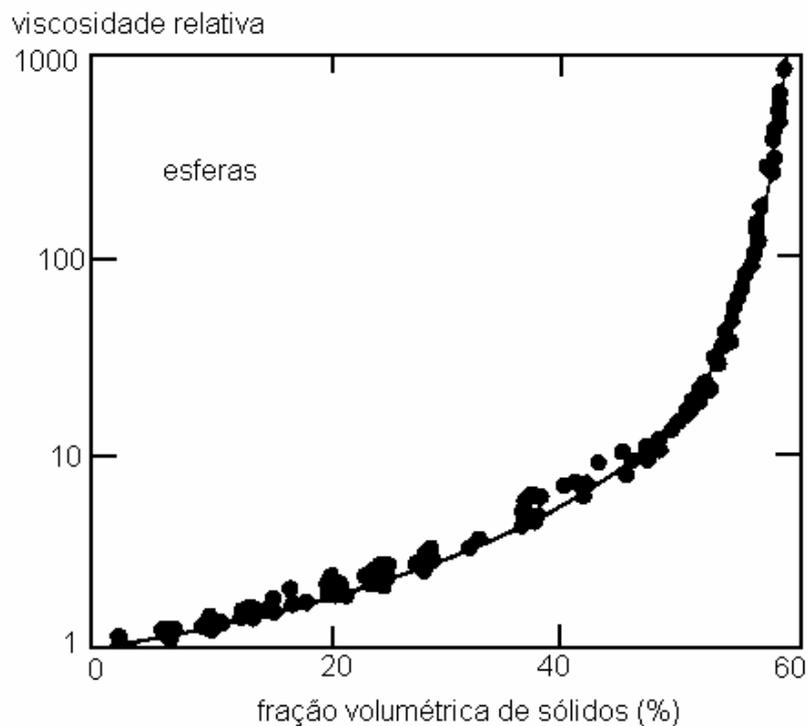


Figura 3.3 - Comportamento da viscosidade relativa em função da fração volumétrica para uma solução de esferas tendo uma larga distribuição de tamanho (0,1 a 40 μm) (Metzner, 1985).

Percebe-se que para frações volumétricas muito altas, como as usualmente apresentadas em misturas para moldagem de pós por injeção (acima de 50 %), encontra-se dificuldade para descrever a viscosidade da mistura em função da fração volumétrica apenas.

Zhang e Evans (1989) estudaram a validade de se utilizar alguns modelos para prever a viscosidade em função da fração volumétrica. Para isso utilizaram-se dos modelos de Mooney (eq. 3.2), e ainda o modelo proposto por Eilers (Apud Zhang e Evans, 1989), dado por,

$$\eta_r = \left(1 + \frac{1,25\phi}{1 - \phi/\phi_m} \right)^2 \quad (3.4)$$

e um terceiro modelo proposto por Chong et alli (1971):

$$\eta_r = \left(1 + 0,75 \frac{\phi/\phi_m}{1 - \phi/\phi_m} \right)^2 \quad (3.5)$$

onde a viscosidade relativa η_r , é dada pela razão da viscosidade da mistura, η , pela viscosidade do solvente, η_s , tomadas nas mesmas condições, $\eta_r = \eta/\eta_s$. Nesse trabalho de Chong et alli (1971) dados experimentais de viscosidade relativa, tomados a uma mesma taxa de cisalhamento, foram levantados em função da fração volumétrica de alumina em um ligante composto de polipropileno e ácido esteárico. A fração volumétrica de pó no ligante foi variada de 24 a 64 %. A equação de Mooney não se mostrou adequada para frações de carga tão altas no ligante. A equação proposta por Eiler adequou-se relativamente bem ao comportamento experimental. Foi a equação de Chong et alli a que melhor descreveu os dados experimentais. Os autores fazem ainda uma extrapolação dos dados de viscosidade relativa tomados a uma taxa de cisalhamento constante utilizando a relação $\eta_r|_{\tau} = (\eta_r|_{\tau})^{1/n}$ buscando valores de viscosidade relativa para tensão constante. Isto é possível uma vez a que o comportamento do índice de fluidez do material pouco se altera em função da fração volumétrica. Há uma melhora substancial na coerência da equação de Chong et alli com a viscosidade relativa tomada à tensão constante.

Dabak e Yucel (1987) desenvolveram uma formulação para modelar o comportamento da viscosidade levando em consideração os efeitos tanto da fração volumétrica de partículas quanto de sua distribuição granulométrica, para suspensões altamente carregadas. A equação proposta consiste de quatro parâmetros, denominados de tensão cisalhante inicial, τ_y , parâmetro de escoamento, B, comportamento do material a baixa taxa de cisalhamento, τ_0 , e comportamento do material a alta taxa de cisalhamento, τ_{∞} . A equação proposta por Dabak e Yucel (1987) é dada por,

$$\tau - \tau_y = \eta_{\infty} \dot{\gamma} + \frac{(\eta_0 - \eta_{\infty}) \dot{\gamma}}{1 + (\eta_0 - \eta_{\infty}) \dot{\gamma}/B} \quad (3.6)$$

onde para o cálculo do parâmetro tensão cisalhante inicial deve-se levar em consideração a concentração de sólidos na suspensão, a máxima fração volumétrica de pó permitida nessa

suspensão, a densidade do solvente e do soluto, o fator de forma médio das partículas, sua área superficial específica, a área média das partículas em suspensão e o tamanho médio das partículas. Foram obtidos três parâmetros adimensionais para o cálculo da tensão cisalhante inicial, conseguindo assim, levar em conta as características das partículas que formam a suspensão na predição da viscosidade do material. Da mesma forma, para se determinar o parâmetro B, deve se levar em conta a concentração de sólidos na suspensão, a máxima fração volumétrica de pó permitida, a tensão cisalhante inicial, a densidade e viscosidade do solvente e o tamanho médio das partículas. Dados experimentais foram levados a efeito, utilizando-se de várias suspensões em vários meios. A equação 3.6 se mostrou adequada para predizer o comportamento da viscosidade variando taxa e tensão de cisalhamento. A vantagem da equação 3.6 está em poder levar-se em conta características físicas das partículas em suspensão, assim como sua distribuição granulométrica.

3.2 Dependência da Distribuição de Tamanho de Partícula

Metzner (1985) em uma revisão sobre o tema traz algumas conclusões importantes. Pequenas variações no diâmetro de partícula trazem poucas alterações nas medidas de viscosidade em frações volumétricas baixas ($\phi \leq 0,20$). Para frações volumétricas maiores, tal efeito já se mostra significativo. Em distribuições monomodais, para uma dada fração volumétrica, a viscosidade da suspensão aumenta com a diminuição do tamanho médio da partícula.(Parkinson et alli, 1970). Isto é explicado em parte pelo fato de que à medida que o tamanho médio de partícula diminui, para uma mesma fração volumétrica, o número de partículas aumenta. O resultado disto reflete-se em uma diminuição na distância média entre partículas, aumentando o efeito da interação partícula - partícula na mistura.

A relação de tamanho entre uma partícula e outra é um parâmetro importante, e deve ser grande a diferença entre raios de partículas para permitir um bom empacotamento de sólidos. Assim, com uma variação na distribuição de tamanhos de partículas, pode-se atingir valores muito maiores de fração volumétrica sólida do que os 68 % obtido como valor máximo para partículas esféricas de mesmo raio.

Em processamento de polímeros, uma distribuição trimodal de partículas parece ser a melhor opção, devido à limitação na faixa de tamanhos de partículas que se pode empregar. O emprego de distribuições bimodais apresenta uma diminuição de até 24 vezes em valores de

viscosidade em relação a esferas monomodais. Distribuições trimodais apresentam pouca redução da viscosidade em relação a uma distribuição bimodal. Uma suspensão contendo 60 % de volume sólido, tem sua viscosidade relativa reduzida de 250 para 43 se partículas de tamanho uniforme forem substituídas por uma mistura de partículas com uma razão de raio de 0,371:1. O uso de uma distribuição multimodal não é só útil na diminuição da viscosidade como também ajuda a eliminar a dilatância freqüentemente encontrada em suspensões concentradas. Esse fenômeno ocorre em suspensões muito carregadas. Nessa situação não é possível um simples deslizamento das partículas no fluido, mas há um movimento relativo entre partículas umas sobre as outras. Isso ocasiona uma dilatação volumétrica do sistema. Quando isso ocorre, e não há fase líquida suficiente para servir de lubrificante desse movimento, ocorre um aumento da viscosidade do sistema (Metzner, 1985).

Segundo German (1990) quanto maior a densidade de empacotamento, menor a viscosidade relativa para qualquer fração volumétrica sólida. Além do que, quanto menor a densidade de empacotamento em uma mistura para injeção de pó metálico, maior a contração necessária na sinterização para atingir-se níveis de densidade adequados aos materiais para solicitação mecânica. Para uma mistura com um empacotamento de 0,75 (75 % de volume preenchido por carga sólida) o encolhimento linear necessário para uma densidade final de 0,95 é de 7,6 %, enquanto que para um empacotamento de 0,50 é necessário um encolhimento linear de 19,3 % o que implica em dificuldades de controle dimensional das peças no seu processamento, projeto de ferramental, etc.

3.3 Dependência da Geometria da Partícula

Partículas não esféricas são prejudiciais à viscosidade devido à sua inerente menor densidade de empacotamento e maior atrito entre partículas. A rugosidade da partícula tem uma influência relativamente pequena na viscosidade de materiais para a moldagem de pós por injeção, MPI. A geometria da partícula tem um efeito muito mais preponderante na densidade de empacotamento e na viscosidade da mistura do que a rugosidade. Isso é claro pelo efeito da diminuição da densidade de empacotamento máxima que partículas irregulares e agregados ocasionam (German, 1990).

Existem poucos trabalhos em medidas de viscosidade de suspensões com partículas irregulares (Metzner, 1985). No entanto, todos parecem ser consistentes com a equação empírica

$$\frac{\eta}{\eta_s} = \frac{1}{\left[1 - \frac{\phi}{A}\right]^2} \quad (3.7)$$

onde A é um parâmetro dependente das propriedades da suspensão em questão.

Misturas envolvendo partículas aglomeradas apresentam uma maior viscosidade do que aquelas contendo partículas isoladas, com a viscosidade aumentando com o aumento do aglomerado (Lewis e Nielsen, 1968). No processo de MPI, evita-se a presença de partículas aglomeradas na mistura a injetar devido às dificuldades acarretadas nas etapas de injeção e sinterização.

3.4 Dependência da Taxa de Cisalhamento

Mesmo quando os ligantes utilizados nos processos de MPI têm um comportamento newtoniano, a simples adição de carga sólida altera as características reológicas da mistura. Com tensões acima da tensão de escoamento, a mistura apresenta um comportamento pseudoplástico, e com o aumento da taxa cisalhante, a viscosidade volta a aumentar, apresentando um comportamento dilatante. Isso é notório principalmente com partículas irregulares.

Esse efeito dilatante da mistura ainda apresenta uma incerteza quanto à sua origem (German, 1990). Para distribuições multimodais, o comportamento da viscosidade em relação à taxa de cisalhamento vai se alterando a ponto de poder-se evitar o efeito dilatante para taxas mais altas, conforme já discutido anteriormente no item 3.2.

Metzner (1985) relata que a equação 3.4 apresenta bons resultados mesmo com altas taxas cisalhantes, realizando estudos com esferas de vidro em suspensão em poliestireno e polietileno fundidos.

REOMETRIA CAPILAR

Reômetros capilares são aparelhos que fazem medidas reológicas por meio de escoamentos sob um diferencial de pressão por um canal cujo comprimento é bem maior do que a sua secção transversal do canal, que pode ser circular ou retangular. Este tipo de reômetro é largamente utilizado devido à confiabilidade das suas medidas, e à simplicidade de operação (Macosko, 1987), apesar de suas medidas estarem limitadas a taxas de cisalhamento médias e elevadas, acima de 10 s^{-1} (Bretas e D'Avila, 2000). Escoamentos em capilares não apresentam superfícies livres na região de teste (diferentemente de um reômetro cone-placa), e oferecem a vantagem de ter características similares aos de alguns processos industriais, como a extrusão. Um desenho esquemático de um reômetro capilar pode ser observado na Figura 4.1.

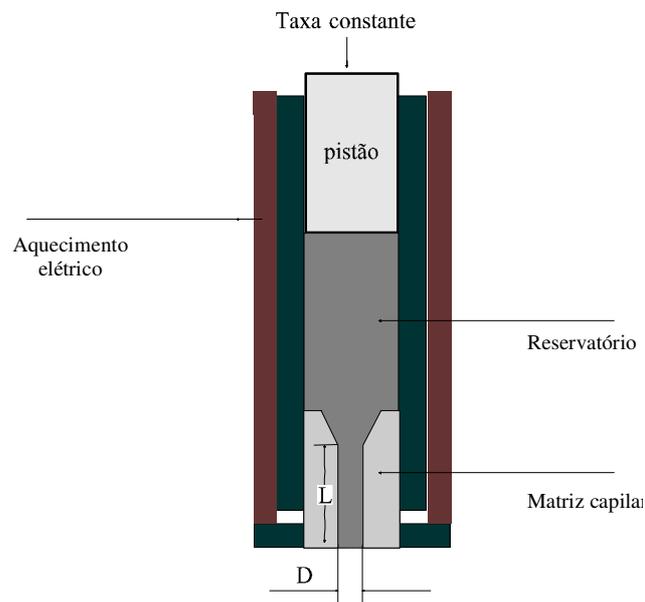


Figura 4.1 - Diagrama esquemático de um reômetro capilar.

Na análise de misturas para injeção de pós metálicos, esse tipo de reômetro é o mais utilizado pois enquadra-se nas faixas de viscosidade e taxas de cisalhamento de interesse (Chung et alli 1989, German e Bose, 1997b). As maiores limitações desse reômetro estão nos problemas de aquecimento viscoso que ele vem a apresentar para algumas taxas de cisalhamento utilizadas,

na dependência da viscosidade com a pressão, na instabilidade do escoamento e nos efeitos produzidos no escoamento na saída do capilar (Dealy, 1982).

Para analisar o escoamento no reômetro capilar, será aplicada a equação do movimento em coordenadas cilíndricas. O escoamento será considerado plenamente desenvolvido, estacionário, isotérmico e laminar, e sem deslizamento nas paredes do capilar ($u_z = 0$ para $r = R$).

Um balanço de forças para uma dada secção transversal qualquer indica que a tensão de cisalhamento na parede é dada por,

$$\tau_{rz} = \frac{(p_0 - p_L)r}{2L} \Rightarrow r = \frac{\tau_{rz}}{\tau_R} R \quad (4.1)$$

onde τ_R é a tensão cisalhante em $r = R$.

A vazão volumétrica Q no capilar é dada por

$$Q = \int_0^R 2\pi u_z r dr \quad (4.2)$$

Integrando por partes a equação anterior e fazendo uso da condição de não deslizamento, tem-se

$$Q = -\pi \int_0^R \left(\frac{du_z}{dr} \right) r^2 dr = \pi \int_0^R \dot{\gamma} r^2 dr \quad (4.3)$$

onde $\dot{\gamma} = - du_z/dr$

Utilizando a equação 4.1 na equação 4.3 fornece,

$$Q = \pi \int_0^{\tau_R} \dot{\gamma} \left(\frac{\tau_{rz} R}{\tau_R} \right)^2 d(\tau_{rz}) \frac{R}{\tau_R} \quad (4.4)$$

ou

$$\frac{Q}{\pi R^3} \tau_R^3 = \int_0^{\tau_R} \dot{\gamma} \tau_{rz}^2 d\tau_{rz} \quad (4.5)$$

donde se conclui que

$$\dot{\gamma} \Big|_R = \frac{1}{\tau_R^2} \frac{d}{d\tau_R} \left(\frac{Q\tau_R^3}{\pi R^3} \right) \quad (4.6)$$

Rearranjando a equação anterior chega-se à Equação de Weissenberg-Rabinowitsch:

$$\dot{\gamma} \Big|_R = \frac{1}{4} \dot{\gamma}_a \left(3 + \frac{d \ln Q}{d \ln \tau_R} \right) \quad (4.7)$$

onde

$$\dot{\gamma}_a = \frac{4Q}{\pi R^3} \quad (4.8)$$

é a taxa de cisalhamento aparente ou newtoniana.

Uma vez conhecida a tensão de cisalhamento em $r = R$, pode-se agora calcular a viscosidade nessa posição como,

$$\eta \Big|_{r=R} = \frac{\tau_R}{\dot{\gamma}_R} = \frac{\tau_R}{(Q/\pi R^3)} \left(3 + \frac{d \ln Q}{d \ln \tau_R} \right)^{-1} \quad (4.9)$$

ou

$$\eta \Big|_{r=R} = \frac{(p_0 - p_L)\pi R^4}{2LQ} \left(3 + \frac{d \ln Q}{d \ln \tau_R} \right)^{-1} \quad (4.10)$$

Rearranjando a equação anterior obtém-se

$$\eta \Big|_R = \frac{(p_0 - p_L)\pi R^4}{2LQ} \left(\frac{n}{3n+1} \right) \quad (4.11)$$

onde $n = \frac{d \ln \tau_R}{d \ln Q}$ é o expoente da equação da Lei de Potências.

As informações que o reômetro capilar fornece são a vazão Q e a diferença de pressão $(p_0 - p_L)$. Assim, tem-se condições de calcular a tensão cisalhante na parede do capilar (equação 4.1) e taxa de cisalhamento aparente (equação 4.8). O valor de $\dot{\gamma}_a$ dado pela equação 4.8 é aquele obtido assumindo o fluido como newtoniano. Denomina-se então o termo $\left(3 + \frac{d \ln Q}{d \ln \tau_R}\right)$ da equação 4.10 como correção de Weissenberg-Rabinowitsch, necessária nas medidas tomadas no reômetro para correta avaliação da taxa de cisalhamento.

Para fluidos nos quais a parede do capilar não causa mudanças na microestrutura (como fibras longas, com orientação preferencial), pode-se assumir $\eta(\dot{\gamma}_R) = \eta(\dot{\gamma})$.

Alguns erros podem vir a ocorrer durante as medidas de viscosidade com um reômetro capilar devido a algumas particularidades do fluido e do escoamento. A seguir serão comentados aqueles erros que possuem maior relevância.

4.1 Deslizamento na Parede

Esse problema ocorre principalmente em dispersões concentradas e polímeros fundidos, e é uma das maiores fontes de erros nas medidas de taxa de cisalhamento (Yilmazer e Kalyon, 1989). O fenômeno de deslizamento em misturas para injeção de pós, tanto metálicos como cerâmicos, já foi tratado em vários trabalhos (Agarwala e Patterson 1992, Kwon e Ahn 1994, Lanteri et alli 1996). O deslizamento na parede pode ocorrer devido a diferentes fatores (Macosko 1994, Lanteri et alli 1996):

- as partículas próximas à parede do capilar, devido à impenetrabilidade da mesma, podem estar mais diluídas que no centro do escoamento; isto é, há um gradiente na densidade de partículas ao longo da seção do capilar;
- devido ao gradiente da taxa de cisalhamento, as partículas tendem a concentrar-se em regiões de menor taxa cisalhante, longe da parede. Isso se mostra tanto mais relevante quanto

menor o diâmetro do capilar e quanto maiores as taxas de cisalhamento. Uma camada fina de ligante aparece junto à parede do capilar com viscosidade menor do que a da mistura global. A velocidade medida dessa camada acaba sendo assumida como a velocidade da mistura na parede. Esse deve ser de fato o fenômeno que ocorre em misturas para injeção de pós caso ocorra deslizamento na parede durante as medidas de viscosidade no capilar;

- devido a uma descontinuidade na velocidade do fluido na parede do capilar, observada para polímeros sem cargas ou misturas (blendas) de elastômeros com um ligante de alta viscosidade

A maneira mais simples de verificar o fenômeno de deslizamento na parede é comparando curvas de viscosidade tomadas em vários capilares com igual relação L/D , mas com diferentes D . Qualquer que seja a dimensão da matriz capilar, se a mistura preenche os requisitos para medidas em capilares, os resultados da função viscosidade deverão ser os mesmos independentemente do diâmetro D . Assim, ao se traçar várias curvas de tensão cisalhante por taxa de cisalhamento ou de viscosidade por taxa de cisalhamento, essas deverão coincidir. Caso não coincidam, é devido à condição de deslizamento do material na parede do capilar (Yilmazer e Kalyon, 1989).

A possibilidade de correção deste parâmetro foi levantada por Mooney (1951) que chegou a uma relação do tipo

$$\dot{\gamma}_a = \dot{\gamma}_{a\infty} + \frac{4u_s}{R} \quad (4.12)$$

onde $\dot{\gamma}_{a\infty}$ descreve o comportamento da mistura como um todo, e u_s é a velocidade de deslizamento da mistura. Ao se traçar a taxa de cisalhamento aparente $\dot{\gamma}_a$ pelo inverso do raio do capilar $1/R$, essas curvas, denominadas de curvas de Mooney, devem ser lineares, cuja inclinação é relacionada com a velocidade de deslizamento.

4.2 Correção de Medidas de Pressão

Reômetros capilares de secção circular apresentam transdutores de pressão perto da entrada do capilar, na região do reservatório de fluido. A pressão de saída é considerada como a atmosférica. Isso se deve à dificuldade em se implantar transdutores de pressão ao longo do capilar, que possui dimensões reduzidas. Assim, algumas correções nas leituras de pressão

devem ser levadas em conta. Vários fatores contribuem para as perdas de pressão, sendo a pressão total dada por (Macosko, 1994):

$$P_t = \Delta p_f + \Delta p_r + \Delta p_{en} + \Delta p_s + \Delta p_c + \Delta p_{atm} \quad (4.13)$$

onde

1. Δp_f é a queda de pressão devido à fricção entre o pistão e a parede do reservatório (ver Figura 4.1); isso se mostra significativo quando se trabalha com taxas de cisalhamento abaixo de 1 s^{-1} ;

2. Δp_r é o aumento de pressão devido ao escoamento estacionário plenamente desenvolvido que ocorre no reservatório do reômetro; para as dimensões usuais dos reservatórios ($L \gg D$) esse aumento de pressão se mostra insignificante. Para uma relação entre o raio do reservatório R_r e o raio do capilar R , R_r/R , menor do que 0,2, tanto Δp_f quanto Δp_r se mostram insignificantes e podem ser desprezados;

3. Δp_{en} é o aumento de pressão devido à perda de carga na entrada do capilar. Esse aumento se dá tanto devido ao esforço de se bombear o fluido do reservatório para o capilar, como também devido às propriedades visco-elásticas de misturas poliméricas. Parte da energia empregada para o fluxo do material é absorvida elasticamente, que é recuperada integralmente quando da saída do material do capilar, não tendo participação ativa no fluxo;

4. Δp_s é uma parcela menor do que o aumento de pressão na entrada Δp_{en} , e é devida à tensões normais, rearranjo no fluxo de velocidade, e possivelmente a tensões superficiais na saída do capilar;

5. Δp_c é a queda de pressão no interior do capilar;

Os termos de entrada e de saída, Δp_{en} e Δp_s , respectivamente, serão analisados em conjunto em um único termo, a ser denominado de Δp_{es} .

A maneira usual de corrigir as distorções nas medidas de pressão devido a Δp_{es} foi sugerida por Bagley (1957), e tal correção é comumente denominada de Correção de Bagley. Esta correção consiste em se tomar medidas de variação de pressão com vários capilares de mesmo diâmetro mas com relação L/D diferentes; todas as outras condições de teste devem ser mantidas constantes. Traçam-se curvas de variação de pressão por L/D e essas devem se apresentar lineares. Extrapolam-se então as curvas para $L/D=0$ (a intersecção da curva com o

eixo das abscissas) e o valor encontrado é Δp_{es} . Isso na verdade simula um capilar com apenas região de entrada e saída ($L=0$), e todo o aumento de pressão ocorrido deverá ser devido a estes dois fatores, eliminando-se assim o termo de aumento de pressão devido ao escoamento dentro do capilar, Δp_c , na expressão de pressão total, p_t . Ao realizar medidas com o raio do capilar e a vazão de fluido constantes, Δp_{es} permanecerá constante, o mesmo não acontecendo com a pressão p_t que aumenta com o aumento do comprimento do capilar. Um exemplo dessas curvas de Bagley pode ser observado na Figura 4.2.

Valores de tensão cisalhante na parede do capilar podem então ser corrigidos subtraindo-se o valor de Δp_{es} da expressão de τ_R ,

$$\tau_R = \frac{[(p_0 - p_L) - \Delta p_{es}]R}{2L} \tag{4.14}$$

Note-se que na equação anterior p_0 corresponde a p_t e p_L a p_{atm} .

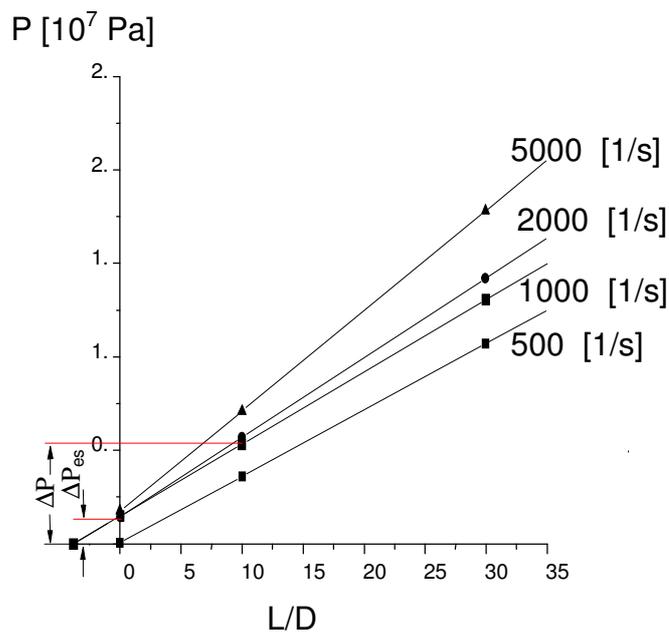


Figura 4.2 - Curvas de correção de Bagley (Shramm, 1997).

Outro fator importante a se observar é a pré-história do material antes de entrar no reservatório. Amostras extrudadas ao final do ciclo de extrusão, devido ao alto tempo de residência, podem ter suas propriedades reológicas alteradas. Baixas taxas de cisalhamento na

extrusão podem levar à precipitação de cargas densas. O pré-cisalhamento devido à extrusão pode vir também a diminuir os valores de viscosidade medidos no capilar (Macosko, 1994).

SISTEMA PÓ E LIGANTE UTILIZADOS

5.1 Seleção do Sistema de Ligante Utilizado

Sistemas monocomponentes apresentam uma série de dificuldades para atuar como ligante no processo de MPI. Ao agregar-se o pó metálico a uma matriz polimérica, é necessário que se garanta propriedades à mistura, adequadas ao processo de injeção. Deve-se garantir características na matriz polimérica tais como:

- valores de viscosidade adequados quando a mistura é submetida a tensões cisalhantes típicas do processo de injeção;
- uma boa interface polímero-metal, evitando-se assim, a segregação das duas fases quando a mistura é submetida ao cisalhamento;
- facilidade, tanto na técnica exigida quanto ao tempo necessário, para a remoção da parte orgânica após a injeção do componente

Um único componente polimérico dificilmente conseguiria apresentar todas essas características. Assim, o emprego de sistemas multicomponentes se mostra o mais adequado para este fim. A um polímero base, cuja finalidade é a de proporcionar resistência mecânica ao componente injetado, são incorporados componentes que mantêm a viscosidade da mistura em níveis adequados, melhoram a incorporação do pó à parte polimérica e ainda facilitam a extração do ligante (uma técnica para acelerar-se o processo de remoção do ligante é a dissolução de parte dele em um solvente, permitindo que a degradação térmica do ligante restante seja mais acelerada).

Existem diversos sistemas de ligantes utilizados na MPI; o número de aditivos geralmente varia entre 2 e 10 componentes. Neste trabalho foi selecionado um sistema de ligante contendo 4 componentes: polipropileno (PP), utilizado como polímero base da mistura; acetato de vinil etileno (EVA), utilizado com a finalidade de melhorar a interface polímero-metal assim como aumentar a plasticidade da mistura; parafina (P), que atua como redutor da viscosidade da mistura; e ácido esteárico (AE), também utilizado para reduzir a viscosidade da mistura. A

escolha desses componentes foi baseado em sistemas de ligantes já conhecidos e utilizados na indústria de MPI.

Inicialmente foi realizado um breve estudo inicial buscando-se entender a influência de cada um desses componentes na viscosidade final da mistura. Para tanto, foi estabelecido uma faixa de quantidade mínima e máxima a se utilizar de cada um dos componentes nesse estudo. Estes níveis foram estabelecidos conforme a literatura existente (German e Bose, 1997). Variou-se a concentração de cada um dos componentes ao longo das faixas pré-determinadas em três níveis. Fazendo-se uma combinação dos 3 tipos de aditivos, com 3 níveis a ser estudado para cada aditivo, chega-se assim a 27 sistemas de ligantes, conforme ilustrado na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 - Composição dos 27 sistemas de ligantes.

	PP (%)	EVA (%)	ÁE(%)	P (%)
Nível I	Complemento	0	0	0
Nível II		6,25	6,25	25
Nível III		12,50	12,50	50

% em volume

As amostras foram preparadas em um misturador tipo sigma a 170 °C. As misturas foram feitas fundindo-se primeiro os materiais com maior ponto de fusão, e após a fusão e homogeneização destes, foram acrescentados os demais componentes; as amostras permaneciam na câmara de mistura até a sua total homogeneização. Os tempos de mistura variaram de 20 a 60 minutos. A homogeneidade das misturas foi avaliada através da medida do torque das pás do misturador. A estabilização do torque foi tomada como um indicativo de que a homogeneização foi atingida (Raman et alli, 1993).

A medida de torque da mistura foi usada como indicativo qualitativo do nível de viscosidade (German e Bose, 1997). Assim, percebeu-se que os aditivos que mais influenciam na viscosidade destes sistemas é, primeiramente a parafina, em um nível menor o Ácido Esteárico, e, quase não alterando a viscosidade, o EVA. Dos 27 sistemas iniciais escolheu-se então 4 sistemas para medir-se a viscosidade, conforme mostrado na Tabela 5.2. Assim, pode-se comparar os resultados obtidos pela medida de torque durante a mistura com as medidas de viscosidade.

Tabela 5.2 - Sistemas selecionados para medida de viscosidade.

Nº do sistema	PP (%)	EVA (%)	AE (%)	P (%)
9	75,0	12,5	12,5	0,0
18	50,0	12,5	12,5	25,0

21	37,5	12,5	0,0	50,0
27	25,0	12,5	12,5	50,0

% em volume

A viscosidade foi medida em um reômetro capilar Haake (Haake, 1996), acoplado a uma extrusora, na temperatura de 180 °C, utilizando-se capilar de diâmetro de 1mm e L/D 40 (onde L é o comprimento e D o diâmetro do capilar).

Visando analisar a influência dos aditivos com a presença de carga metálica, foram selecionados os sistemas listados na Tabela 5.3. Nestes sistemas foi avaliado a influência do EVA na presença de parafina (sistemas 19P e 21P), do ácido esteárico também na presença de parafina (sistemas 19P e 25P), e a influência da parafina com teores máximos de EVA e ácido esteárico (sistemas 9P, 18P e 27P). A fração volumétrica foi mantida constante para todos os sistemas, em valores de 55%. O pó utilizado foi pó de ferro Basf, tipo CL, atomizado a gás, esférico, com diâmetro médio entre 7 e 8 μ m e distribuição de granulométrica monomodal.

Tabela 5.3 - Sistemas selecionados para medida de viscosidade acrescidos de pó.

Nº do sistema	PP (%)	EVA (%)	AE (%)	P (%)
9P	75,0	12,5	12,5	0,0
18P	50,0	12,5	12,5	25
19P	50,0	0,0	0,0	50
21P	37,5	12,5	0,0	50
25P	37,5	0,0	12,5	50
27P	25,0	12,5	12,5	50

% em volume

5.2 Seleção do Pó Utilizado

A minimização do volume de ligante a ser utilizado resulta em tempos menores de extração do mesmo e em uma menor taxa de retração da peça durante a sinterização. Uma possibilidade para tal minimização é alterar a distribuição de tamanho de partículas. O uso de distribuições bi ou trimodais parece ser uma alternativa adequada para manter-se o mesmo nível de viscosidade com um aumento da quantidade de carga metálica. Para tanto (German, 1989) é necessária uma otimização na relação de raios de partículas a serem utilizadas. German e Bose (1997) sugerem uma relação de raios não menor que 7 entre os diâmetros dos pós e para uma composição trimodal, uma relação não menor que 100 entre o maior e o menor tamanho de partícula do pó.

Na prática, utilizar tais relações esbarra na dificuldade de encontrar pós comerciais que atendam aos requisitos citados; não há pós nem com estreita distribuição de tamanho de partículas que permita formar distribuições com modas bem definidas sem a interposição entre elas e nem pós com uma relação de tamanhos adequada.

Como um dos objetivos desse trabalho foi realizar os experimentos com pós comerciais, buscou-se utilizar pós comerciais que ao menos se aproximassem dos requisitos anteriormente expostos. Os pós utilizados estão especificados na Tabela 5.4. Os dados constantes na Tabela 5.4 foram retirados dos catálogos dos fabricantes. A análise da distribuição granulométrica foi feita na Universidade Estadual de Ponta Grossa, em um granulômetro a laser marca Cilas utilizando-se água como meio líquido, sem agente dispersante. A mesma análise foi feita no IPEN, utilizando-se uma solução polimérica como meio líquido, obtendo-se resultados semelhantes. A morfologia dos pós é mostrada na Figura 5.1.

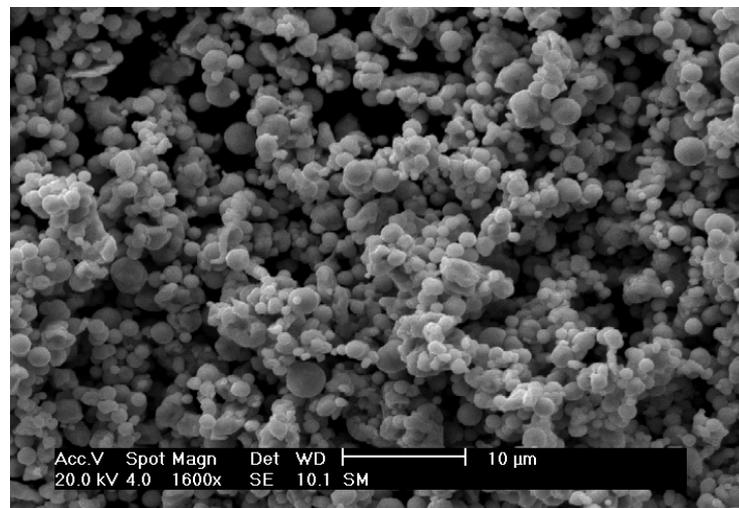
Tabela 5.4 - Pós utilizados no presente trabalho.

	Pó Fino (SM)	Pó Médio (CL)	Pó Grosseiro (QB)
Fornecedor	Basf Corporation	Basf Corporation	Quebec Metal Powders Ltda.
Nome Comercial	Basf SM	Basf CL	Atomet 1001
Geometria	Esférica	Esférica	Esférica
Composição (max)	0,1%C, 0,5%O, 0,01%Ni	0,05%C, 0,2%O, 0,01%Ni	0,003%C, 0,8%O, 0,010%S, 0,18%Mn
Densidade (g/cm³)	7,7	7,8	7,8
Tamanho médio de partícula	-----	6-8µm	68,11 µm
Distribuição de tamanho	10% - 0.81µm 50% - 1.91µm 90% - 3.66µm	10% - 5,0µm 50% - 10,0µm 90% - 25,0µm	10% - 30 50% - 63 µm 90% - 141 µm

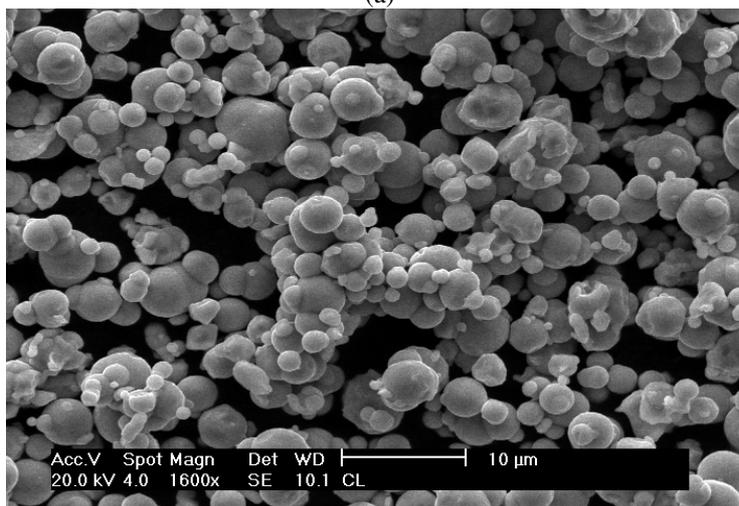
5.3 Seleção das Composições de Pós Estudados

Como previsto e observado na Figura 5.2, pós comerciais dificilmente apresentam distribuições granulométricas com modas bem definidas, estreitas e sem interposição. Assim, ficaria difícil classificar as misturas desses pós comerciais distribuições bi ou trimodais. Para contornar esse problema, utilizou-se como parâmetro a densidade batida resultante da mistura dos 3 pós. As densidades batidas de cada uma dessas composições foram medidas, de acordo com a norma MPIF 46, com as possíveis combinações dos três pós, o que resultou em distintas

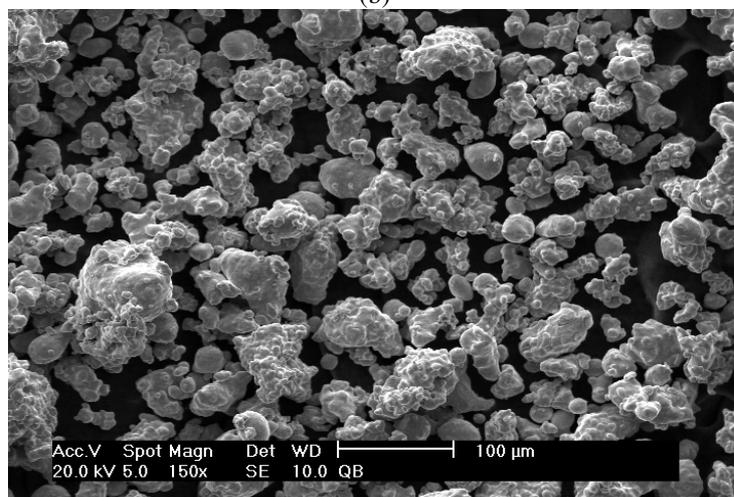
faixas de valores para a densidade batida. Esses valores foram dispostos em um diagrama ternário, conforme ilustrado na Figura 5.3.



(a)



(b)



(c)

Figura 5.1 - Pós utilizados (a) Basf SM; (b) Basf CL; (c) Quebec Atomet 1001 (QB).

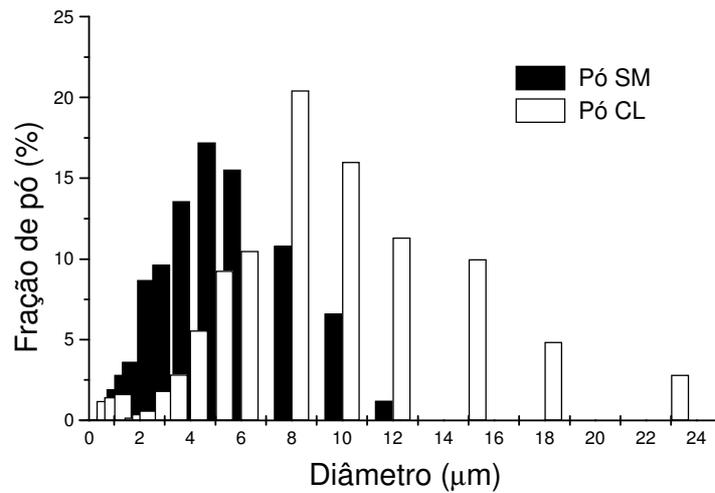


Figura 5.2 - Distribuição granulométrica dos pós Basf SM e Basf CL.

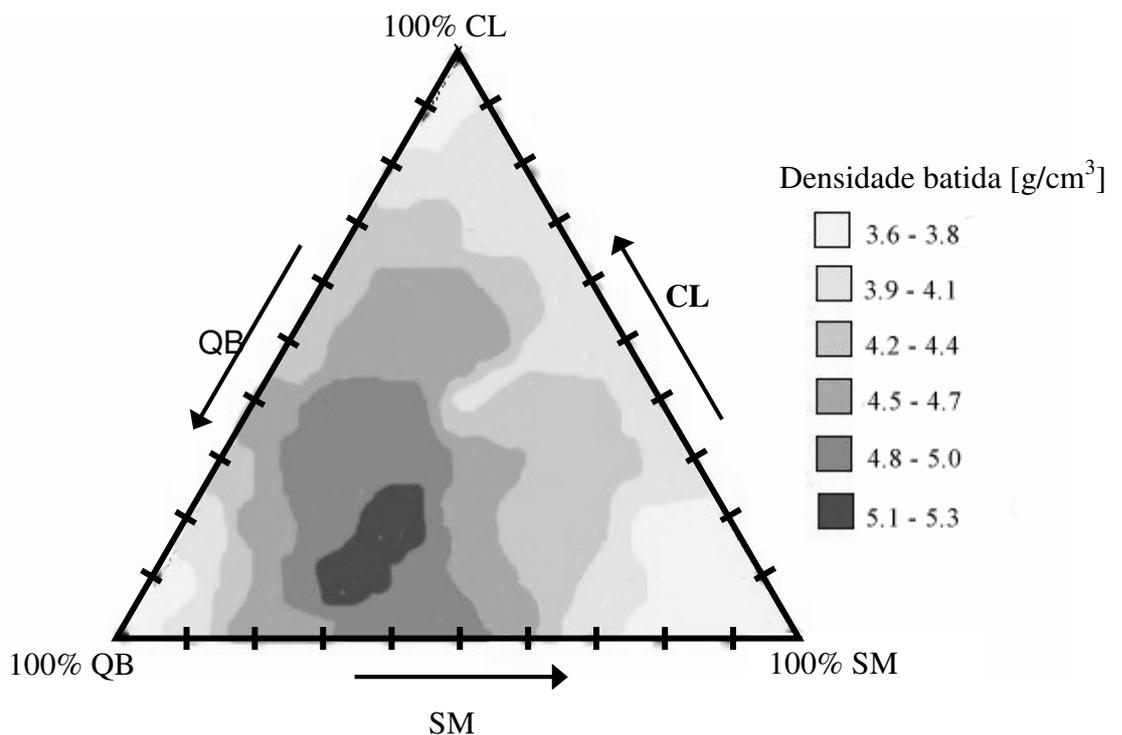


Figura 5.3 - Diagrama de densidade batida para as possíveis combinações de pós utilizados.

A densidade batida (DB) é definida, conforme norma MPIF 46, como sendo o volume ocupado por 100 gramas de pó acondicionados em uma pipeta após sofrer vibração. Assim, a densidade batida é dada em g/cm^3 . Desta maneira, quanto maior o valor de densidade batida de um determinado pó, ou mistura de pós, maior o seu fator de empacotamento. Assim, misturas de

pós com valores de densidade batida altos apresentariam um bom arranjo entre si, o oposto ocorrendo com pós com baixos valores de densidade batida.

As misturas de pós a serem estudadas foram definidas baseando-se nesses valores de densidade batida. Estas foram divididas em 5 níveis, onde utilizou-se até duas misturas para cada nível. As composições das misturas utilizadas e suas respectivas densidades batidas estão apresentadas na Tabela 5.5.

Tabela 5.5 - Composição das misturas de pós estudados.

Denominação	% de pó Quebec	% de pó Basf SM	% de pó Basf CL	DB [g/cm ³]
181	10	80	10	3,82
280	20	80	0	3,75
208	20	0	80	4,15
271	20	70	10	4,20
244	20	40	40	4,37
406	40	0	60	4,42
325	30	20	50	4,75
730	70	30	0	4,77
640	60	40	0	5,01
541	50	40	10	5,02

5.4 Análise da Geometria do Pó

5.4.1 Determinação do Nível de Deformação dos Pós

Para analisar a influência da geometria do pó na viscosidade e nas demais etapas do processo, buscou-se alterar a geometria do pó, inicialmente esférico, deformando-o através de moagem.

Para determinar-se o tipo do moinho a ser utilizado, assim como o tempo de moagem, fez-se um estudo com três diferentes tipos de moinho e seus efeitos sobre o pó de Fe esférico. Os moinhos utilizados nessa análise foram os seguintes:

a. *Moinho de Bolas*: consiste em um cilindro de aço inox recoberto por metal duro que encerra o pó a ser moído e esferas de alumina ou ágata, conforme mostrado na Figura 5.4. O sistema executa movimento de rotação em torno do eixo do cilindro. Tal movimento provoca o choque das esferas de aço com o pó, provocando sua deformação. Este moinho é considerado de baixa energia.

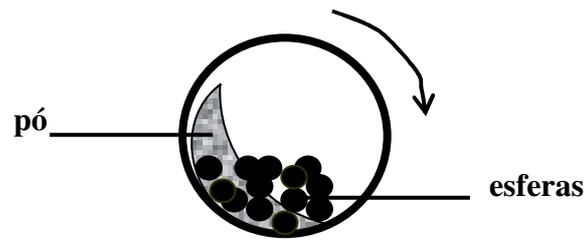


Figura 5.4 - Desenho esquemático de um moinho de bolas.

b. Moinho Planetário: formado por um jarro cilíndrico de porcelana, que executa um movimento translacional, a qual contém o pó a ser moído e esferas de ágata ou alumina. A translação é feita seguindo uma trajetória circular com raio maior que o raio da jarra. Assim como o moinho de bolas, o movimento da jarra provoca um impacto das esferas sobre o pó, deformando-o. Um desenho esquemático do moinho planetário é mostrado na Figura 5.5. Este moinho é considerado de médio impacto.

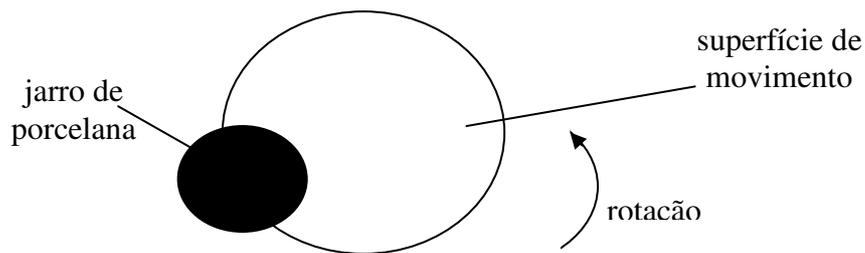


Figura 5.5 - Desenho esquemático de um moinho planetário.

c. Moinho Atritor: o movimento do sistema pó-esferas é feito através da rotação de uma haste no interior de um cilindro fixo contendo pequenas esferas de aço, o pó metálico e um meio líquido inerte; neste estudo utilizou-se tetracloreto de carbono como meio líquido. A função do meio líquido é a de evitar que o pó se assente no fundo do cilindro, fazendo com que todo o volume do pó sofra uniformemente o impacto com a haste e as esferas metálicas, conforme esquematizado na Figura 5.6. Este moinho é considerado de alta energia.

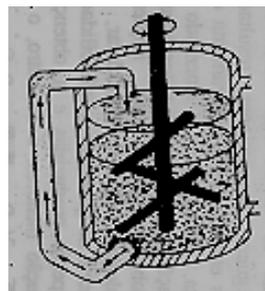


Figura 5.6 - Desenho esquemático em corte de um moinho atritor.

Utilizou-se, portanto, três tipos de moinhos, executando-se a moagem em distintos tempos de moagem. Após a moagem dos pós foi analisado o seu nível de deformação. As especificações técnicas dos moinhos, bem como, os tempos de moagem utilizados em cada caso estão descritas na Tabela 5.6. Inicialmente tentou-se analisar o nível de deformação dos pós pelo ângulo de repouso formado pelo pó ao escoar por um funil. Mede-se o ângulo de repouso formado entre a superfície horizontal e a aresta do cone formado pelo pó escoado podendo-se estimar a relação de fricção interpartículas (Kulkarni, 1990). Este parâmetro no entanto não se mostrou muito preciso, e buscou-se então a análise do fator de forma do pó deformado.

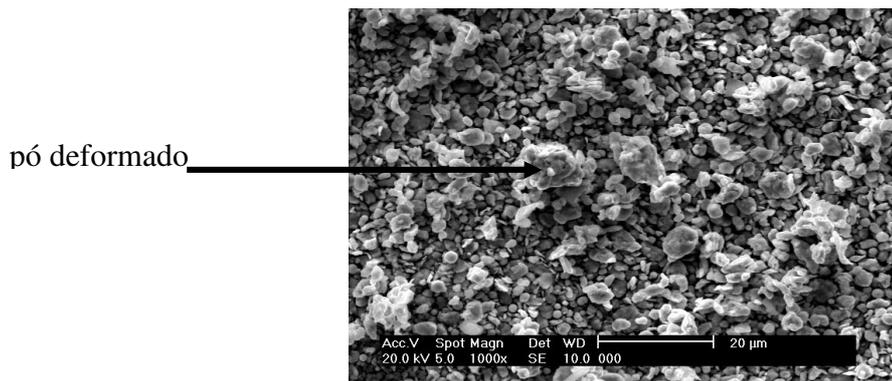
Tabela 5.6 - Especificações técnicas do ensaio de moagem.

Especificações Técnicas	Moinho de bolas	Moinho Planetário	Moinho Atritor
Volume do Recipiente (ml)	640	300	600
Massa Total das Esferas (g)	350,85	350,85	350,85
Massa do Pó Metálico (g)	346,26	239,74	80
Rotação (rpm)	78	375	1500
Tempos de Retirada das Amostras (horas)	1	1	0,5
	2	2	1
	3	2,5 3	1,5 2

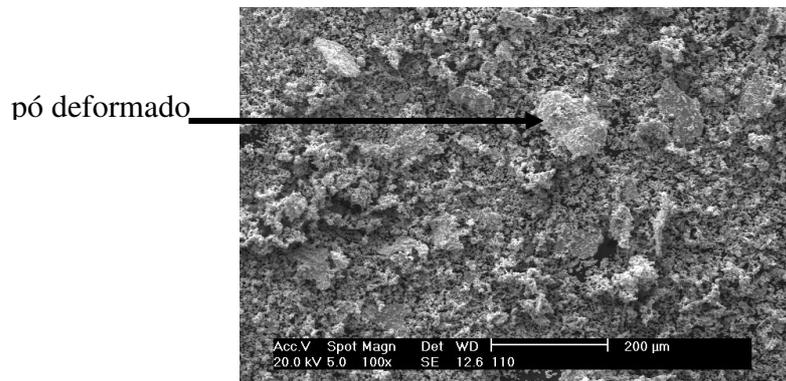
Nos pós deformados foram feitas análises de imagem para determinar o seu diâmetro médio do pó e o seu fator de forma. Na Tabela 5.7 estão os dados obtidos no analisador de imagens. Fator de forma é um parâmetro utilizado para definir o quanto esférica uma determinada geometria é. Um fator de forma igual a 1 refere-se a uma esfera perfeita. Sendo assim, os valores da Tabela 5.7 mais distantes de 1 representam as partículas mais deformadas. Amostras que apresentaram pouca variação na forma foram excluídas da caracterização feita por analisador de imagens. Na Figura 5.7 são mostradas morfologias de misturas de pós deformados com diferentes distribuições granulométricas e diferentes níveis de deformação.

Tabela 5.7 - Resultados das Análises de Imagem nos pós deformados.

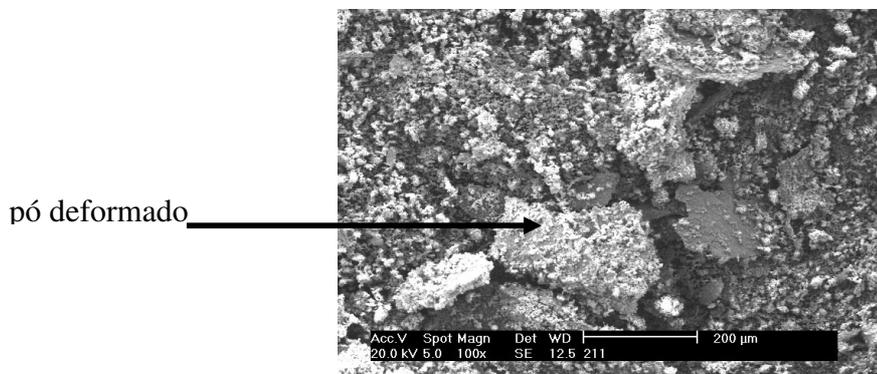
Moinho	Tempo de Moagem	Diâmetro Médio (μm)	Fator de Forma
Bolas	3 horas	2,43	0,88
Planetário	2 horas	3,11	0,87
Planetário	3 horas	2,86	0,79
Atritor	1 hora	6,16	0,64
Atritor	1,5 hora	6,55	0,61
Atritor	2 horas	7,56	0,55



(a) DB = 3,82g/cm³, 3 horas de moagem em moinho planetário



(b) DB = 4,37g/cm³, 3 horas de moagem em moinho planetário



(c) DB = 4,75g/cm³, 1 hora de moagem em moinho atritor

Figura 5.7 - Micrografia de 3 diferentes misturas de pós, deformados em diferentes moinhos com tempos de moagem variável.

5.4.2 Delineamento Estatístico para Análise da Geometria do Pó

Para analisar a influência da geometria do pó na viscosidade da mistura e nos parâmetros do processo, buscou-se variar não apenas o nível de deformação do pó, mas também a quantidade de pó deformado a ser agregado junto ao pó não deformado. A idéia de utilizar somente pó deformado para injetar é inviável devido ao baixo fator de empacotamento destes pós. Isto ocasionaria problemas na sinterização devido às altas taxas de contração necessárias

durante essa etapa (Hartwig et al., 1998). Assim, é coerente que se busque agregar apenas uma fração do pó deformado, de custo mais baixo, aos pós esféricos usualmente empregados na MPI.

No presente estudo, os pós deformados foram utilizados simulando pó comercial irregular (que apresentam menor custo) misturados ao pó esférico comercial de maior custo.

Variou-se a distribuição granulométrica do pó, baseado no parâmetro de densidade batida, conforme descrito no item 5.3. Foram definidos três níveis distintos para cada um dos 3 fatores analisados. Assim, ter-se-ia 27 sistemas diferentes. Devido a dificuldades quanto ao volume de matéria prima necessária para tal análise, optou-se por delinear um experimento fatorial com 3 fatores e 3 níveis fracionados, o que dá um total de 9 sistemas a serem analisados (Montgomery, 1984). Na Tabela 5.8 estão discriminados os níveis utilizados para cada um dos fatores estudados, denominados de níveis 0, 1 e 2.

Tabela 5.8 - Níveis dos fatores estudados.

Fator	Nível 0	Nível 1	Nível 2
Densidade Batida	3,82g/cm ³ (sistema 181)	4,37g/cm ³ (sistema 244)	4,75g/cm ³ (sistema 325)
Fração volumétrica de pó deformado	10%	20%	30%
Nível de deformação do pó (fator de forma)	0,79	0,64	0,55

No delineamento de um experimento fatorial 3^3 (três fatores distribuídos em 3 níveis) fracionado, é possível gerar três blocos distintos de análise com nove sistemas cada um, o que somaria 27 sistemas resultado de um experimento 3^3 não fracionado, conforme mostrado na Tabela 5.9.

Tabela 5.9 - Delineamento de um sistema 3^3 fracionado, em 3 blocos.

BLOCO 1	BLOCO 2	BLOCO 3
000	200	100
012	212	112
101	001	201
202	102	002
021	221	121
110	010	210
122	022	222
211	111	011
220	120	020

Cada conjunto de três algarismos apresentado deve ser interpretado da seguinte forma: o primeiro número do conjunto de 3 algarismos é relativo ao primeiro fator, assim como o segundo e o terceiro algarismo são relativos ao segundo e terceiro fator, respectivamente. Os algarismos 0, 1 e 2 indicam o nível em que o fator será estudado para aquela situação, isto é, se no menor nível, no nível médio, ou no maior nível, respectivamente. Na Tabela 5.10 está descrito o sistema definido como delineador do experimento, assim como os respectivos níveis de cada um dos fatores para cada um dos 9 sistemas. A fração volumétrica de pó deformado é acrescentada ao pó não deformado, mantendo-se sempre constante para todos os sistemas estudados uma fração volumétrica total de pós de 55 %.

Tabela 5.10 - Definição dos níveis e fatores estudados.

SISTEMA	FATOR		
	Densidade Batida [g/cm ³]	Fração volumétrica de pó deformado [%]	Nível de deformação do pó (fator de forma)
000	3,82	10	0,79
012	3,82	20	0,55
021	3,82	30	0,64
101	4,37	10	0,64
110	4,37	20	0,79
122	4,37	30	0,55
202	4,75	10	0,55
211	4,75	20	0,64
220	4,75	30	0,79

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

6.1 Obtenção do Ligante e da Mistura Pó – Ligante

A obtenção da mistura pó – ligante foi feita em um equipamento Haake Polylab System, em uma câmara de mistura com aquecimento controlado e volume útil de 380 cm³, com misturadores do tipo sigma. Inicialmente, as misturas foram feitas fundindo os componentes orgânicos, colocados em um mesmo momento na câmara de mistura, já aquecida a 160 °C. Esta etapa durava até a total homogeneização dos componentes poliméricos entre si. Em seguida a carga metálica era acrescentada, deixando-se misturar por cerca de 20 minutos. Na sequência a mistura era removida da câmara de mistura e esfriada até a temperatura ambiente. Repetiu-se a operação de mistura por mais duas vezes, isto é, levando-se novamente a mesma mistura para a câmara, para garantir a sua homogeneização. Este procedimento apresentou-se inadequado devido à excessiva evaporação dos componentes com menor temperatura de fusão durante a homogeneização do ligante. Assim, após vários testes preliminares percebeu-se que o procedimento mais adequado consistia em misturar a carga polimérica ainda sólida aos pós metálicos, e só então levar a mistura metal – polímero à câmara de mistura aquecida a 170 °C. O tempo de mistura foi determinado levando em consideração a estabilização do valor do torque medido nas pás do misturador. A estabilização deste é um indicativo da homogeneização da mistura. Isso ocorre após aproximadamente 20 minutos de mistura. Após realizada a operação de mistura a câmara era aberta, e a mistura ainda quente escorria para fora da mesma onde, após solidificar, era cortada em pedaços para retornar ao misturador. Isso se dava por duas vezes, o que garantia uma total homogeneização da mistura pó – ligante. Posteriormente, percebeu-se ser mais fácil resfriar a câmara até a temperatura ambiente com as pás em funcionamento. Isso permitia que a mistura pó - ligante, ao resfriar-se, já estivesse granulada homogeneamente, e em tamanho adequado para a etapa de injeção. Uma fotografia do módulo do equipamento utilizado para a realização da etapa de mistura é mostrada na Figura 6.1.

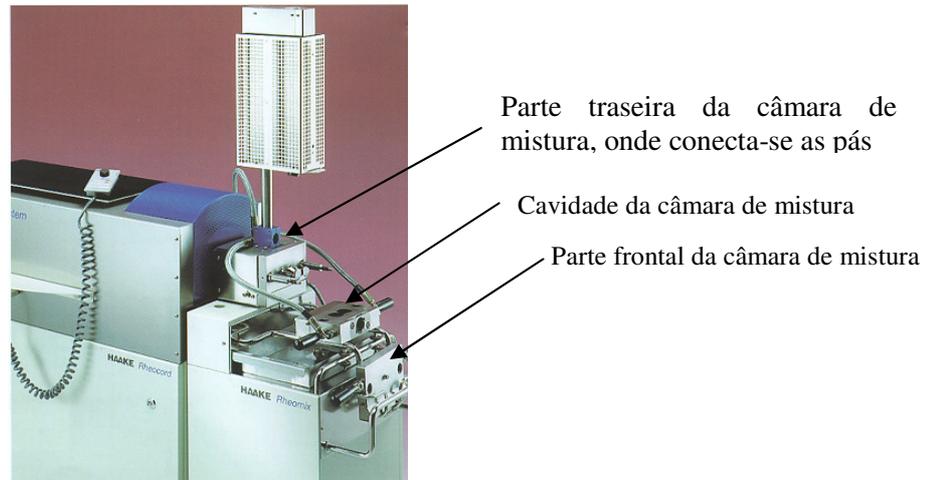


Figura 6.1 - Fotografia do módulo de mistura com a câmara de mistura desmontada.

6.2 Obtenção das Medidas Reológicas

As medidas de viscosidade foram tomadas em um reômetro capilar Haake, que consiste de uma matriz capilar acoplada à saída de uma extrusora de rosca simples. Este reômetro possui controle de temperatura ao longo da extrusora em três pontos, assim como controle da temperatura da matriz capilar e controle da temperatura da mistura na entrada do capilar. Na Figura 6.2 é apresentada uma fotografia do equipamento.

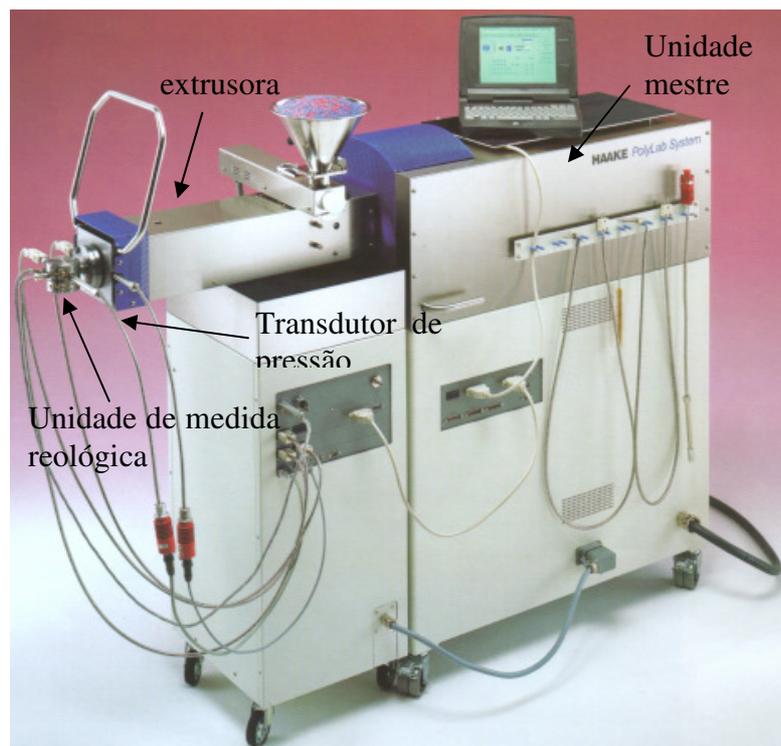


Figura 6.2 - Matriz capilar acoplada à extrusora.

Tomando-se a medida de pressão na entrada do capilar com um transdutor de pressão, medindo-se o fluxo mássico e o volumétrico no capilar através de uma balança na saída deste e, adotando-se a pressão de saída como a pressão atmosférica, consegue-se obter as medidas de viscosidade através das equações desenvolvidas no Capítulo 4, onde a taxa de cisalhamento é dada por

$$\dot{\gamma} \Big|_R = \frac{Q}{\pi R^3} \left(3 + \frac{d \ln Q}{d \ln \tau_R} \right) \quad (6.1)$$

A tensão de cisalhamento na parede do capilar é dada por,

$$\tau_{rz} = \frac{(p_0 - p_L)r}{2L} \quad (6.2)$$

e a viscosidade é calculada como a relação entre a tensão cisalhante e a taxa de cisalhamento na parede do capilar de acordo com

$$\eta \Big|_{r=R} = \frac{(p_0 - p_L)\pi R^4}{2LQ} \left(3 + \frac{d \ln Q}{d \ln \tau_R} \right)^{-1} \quad (6.3)$$

Assim, obtendo-se os valores de pressão na entrada (p_0) e na saída (p_L) do capilar, as dimensões L e R do capilar e o fluxo volumétrico Q do capilar, pode-se calcular o valor de viscosidade para determinada taxa de cisalhamento.

A temperatura em que foram realizadas as medidas de viscosidade permaneceu constante a 180 °C. A variação no fluxo volumétrico era dada pela rotação da extrusora, sendo que os valores de pressão só eram tomados quando estes estabilizavam em torno de um fluxo volumétrico constante. Medidas foram feitas com três diferentes dimensões de capilares, buscando assim a coerência nas respostas das medidas. Devido à relação L/D nestes capilares serem suficientemente altas, a correção de Bagley se torna desnecessária (Bretas e D'Avila, 2000), levando-se a efeito somente a correção de Weissenberg-Rabinowitsch, conforme explorado no Capítulo 4. As dimensões dos capilares utilizados estão detalhadas na Tabela 6.1.

Tabela 6.1 - Valores de capilares utilizados para o estudo reológico.

	L [mm]	D [mm]	L/D
Capilar 1	20	1	20
Capilar 2	40	1	40
Capilar 3	60	1,5	40

Algumas dificuldades foram encontradas para se levar a efeito as medidas de viscosidade para altas concentrações de sólidos. O equipamento mostrou uma limitação para executar medidas de viscosidade em misturas com uma fração volumétrica de sólidos muito elevada, e os resultados deixaram de ser confiáveis para níveis de sólido na mistura superior a 60 %.

6.3 Moldagem por Injeção

Para injetar as misturas foi utilizada uma Injetora Arburg 520 S com força de fechamento de 50T. Inicialmente buscou-se injetar a peça esquematizada na Figura 6.3. Esta geometria apresentou algumas dificuldades na etapa de extração do ligante. Além disso apresentou-se pouco eficaz para o estudo, demandando ainda um grande consumo de matéria prima. Assim, partiu-se posteriormente para a injeção de componentes com a geometria de corpo de prova de tração normalizado, o que se mostrou mais efetivo para esse estudo, podendo-se ainda utilizar as peças injetadas para estudos posteriores de comportamento mecânico.

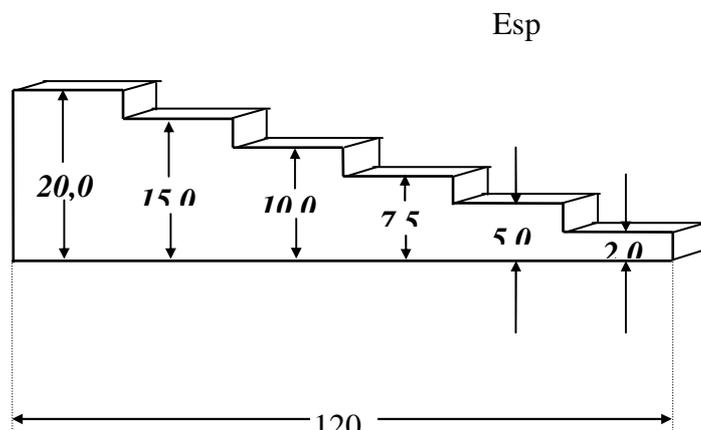


Figura 6.3 - Croqui do corpo de prova inicialmente utilizado.

Os parâmetros de injeção, ou seja, pressão de injeção, fluxo de injeção e pressão de recalque, foram mantidos constantes para todas as misturas injetadas. Na Figura 6.4 é apresentada uma fotografia da injetora utilizada no estudo.

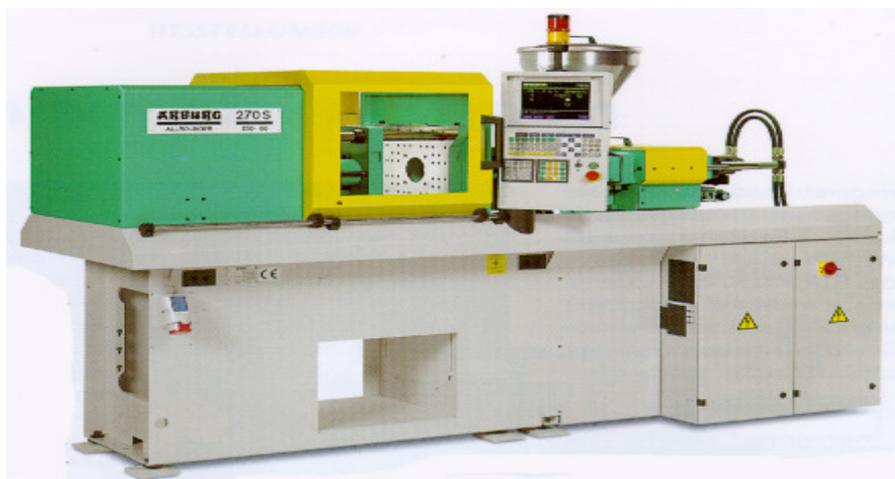


Figura 6.4 - Injetora Arburg 520S.

6.4 Remoção do Ligante

6.4.1 Remoção Química

A remoção do ligante foi feita em duas etapas: extração química, seguida de uma etapa térmica. Os parâmetros necessários a se determinar nessa etapa são o tempo efetivamente necessários para que ela se mostre eficaz e eficiente, assim como a opção por se deixar as amostras unicamente imersas em hexano ou iniciar a remoção química deixando-as previamente em atmosfera de hexano. Estudos preliminares (Justino et alli, 1998) determinaram os parâmetros de tempo e atmosfera para a etapa química. Foi montado um aparato em escala laboratorial visando determinar a perda de massa das misturas em banho e em atmosfera de hexano, variando-se o tempo de banho. Com os resultados preliminares definiu-se que a etapa de extração química seria realizada colocando-se as peças por uma hora no vapor de hexano e por mais três horas submersas em hexano, sempre à temperatura não menor que 45 °C. Um desenho esquemático do aparato montado em escala laboratorial é mostrado na Figura 6.5.

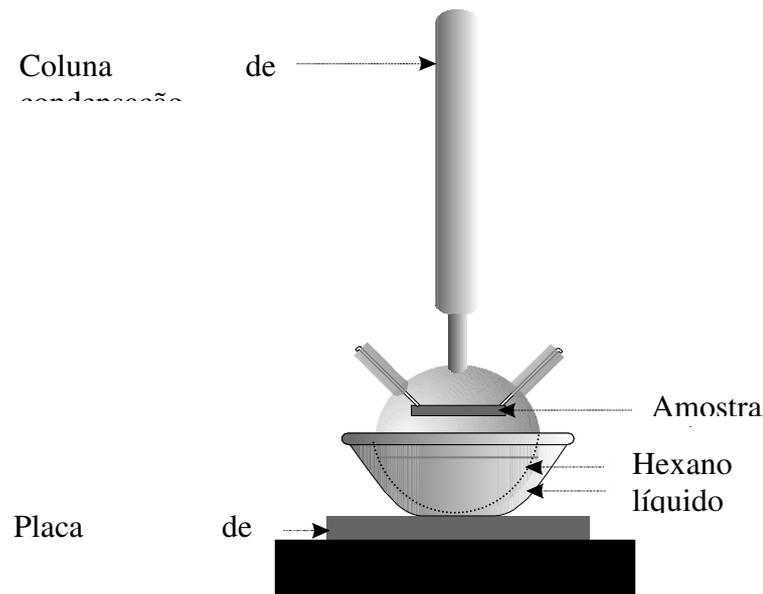


Figura 6.5 - Croqui do sistema de remoção química de ligante em escala laboratorial.

Terminados os estudos para determinar os tempos de remoção química, foi construído um equipamento com capacidade de comportar até 20 litros de hexano, permitindo assim processar um maior número de peças simultaneamente.

6.4.2 Remoção Térmica

A remoção térmica foi realizada em um forno tubular com fluxo de H_2 , buscando-se uma maior efetividade na extração do ligante residual.

A definição do ciclo térmico para a etapa de extração térmica ocorreu após uma série de estudos preliminares de otimização.

Foram variadas as taxas de aquecimento, os patamares de extração isotérmica e o tempo de pré-sinterização. A análise da efetiva remoção do carbono nesses ciclos foi feita mediante análise dilatométrica das peças que sofreram extração térmica. Como o material analisado foi o Fe comercialmente puro, a possível presença de C formando solução sólida com o Fe seria detectada pela variação da temperatura de transformação alotrópica mostrada no ensaio de dilatometria. Assim, percebeu-se que o parâmetro mais efetivo para a total remoção da carga orgânica é a taxa de aquecimento. O ciclo mais efetivo, e que passou a ser utilizado nesse estudo é o ciclo I. Todos os ciclos estudados estão especificados na Tabela 6.2.

Tabela 6.2 - Ciclos de estudo de remoção térmica utilizados no presente trabalho.

CICLO	TAXA DE AQUECIMENTO [°C/min]	PATAMAR DE REMOÇÃO [°C]	TEMPO DE REMOÇÃO [horas]	TAXA DE AQUECIMENTO [°C/min]	PATAMAR DE PRÉ-SINTERIZAÇÃO [°C]	TEMPO DE PRÉ-SINTERIZAÇÃO [horas]
I	2	450	4	2	600	1
II	2	450	3	2	600	1
III	2	450	2	2	600	1
IV	2	450	2	2	800	0,25
V	3	450	2	5	800	0,25
VI	5	450	2	5	800	0,25
VII	5	450	2	5	800	0,25

6.5 Sinterização

A sinterização foi realizada em um forno tubular de laboratório, dentro de uma câmara tubular (tubo de aço inox) com atmosfera controlada (mesmo sistema utilizado na etapa remoção térmica). Após a extração térmica, ou seja, antes da sinterização, a câmara do forno foi sempre cuidadosamente limpa, evitando resíduos orgânicos oriundos da etapa de extração. A presença de material orgânico na câmara de sinterização após a extração impede a realização das etapas de extração e sinterização em um ciclo único. Após a extração, é necessário interromper o aquecimento, esfriar a câmara e efetuar a limpeza da mesma.

O ciclo de sinterização foi semelhante ao normalmente utilizado na sinterização de ferro puro na metalurgia do pó tradicional (ver Figura 6.6). As amostras sinterizadas foram avaliadas quanto à sua densidade final. A densidade foi determinada conforme a norma MPIF 42.

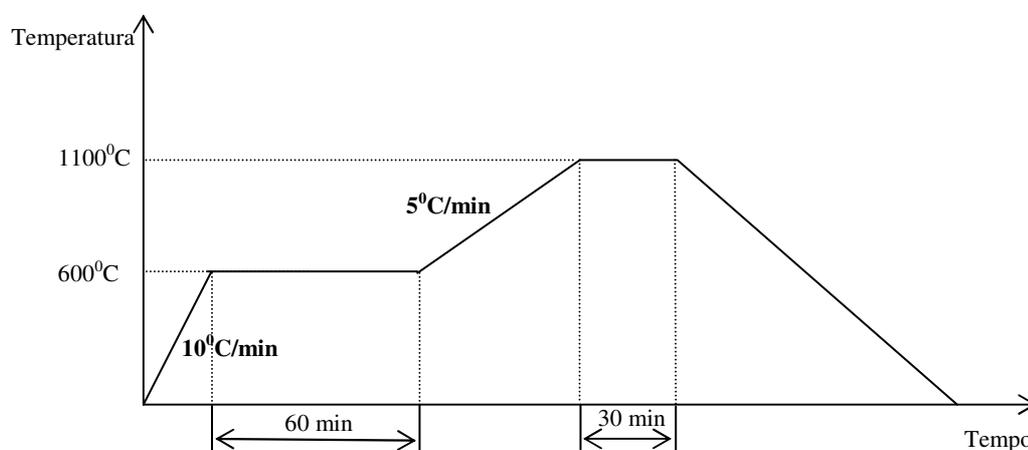


Figura 6.6 - Ciclo de sinterização do material.

ANÁLISE DOS RESULTADOS

7.1 Análise do Sistema de Ligante

A influência de aditivos nas características reológicas das misturas ainda é pouco estudada e requer uma maior atenção dos profissionais desta área (German, 1993). Como são várias as características desejáveis em ligantes para se injetar carga metálica ou cerâmica, cada aditivo cumpre, algumas vezes, várias funções. Aqui é analisado tão somente o quanto a viscosidade do sistema é alterada na presença desses componentes orgânicos.

Um dos indicativos de homogeneidade da mistura e do nível de viscosidade se dá pela medida de torque da mistura. Na Figura 7.1 é possível perceber o quanto a parafina, o EVA e o ácido esteárico (AE) alteraram o valor de torque necessário para a mistura.

O ácido esteárico diminui de forma menos efetiva o torque do que a parafina. Na Figura 7.1, percebe-se que ocorre uma diminuição em 30 % do valor de torque para um acréscimo de 6,25 % de AE. Com o aumento do teor de parafina a influência do AE se mostra menos preponderante. Dobrando o volume de AE, não ocorre variação no valor do torque medido para teores de parafina de 50 %. O EVA enquanto ligante, se mostra pouco efetivo na diminuição do valor de torque medido durante a mistura. Mesmo dobrando o volume do EVA utilizado, não ocorre alteração da viscosidade a qualquer nível de parafina ou AE utilizado, conforme pode-se constatar na Figura 7.1. A parafina altera significativamente a medida de torque, diminuindo a 21% do valor inicial de torque ao se acrescentar 25 % de parafina. Ao dobrar o valor de parafina utilizada como aditivo, a queda do valor de torque medido não se mostra tão significativa. À medida em que se acrescenta AE, a influência da parafina se mostra menor. Sem a adição do AE, a parafina pode diminuir para 21 % o valor do torque medido, enquanto que na presença de 12,5 % de AE, essa diminuição fica em 33 % do valor inicial.

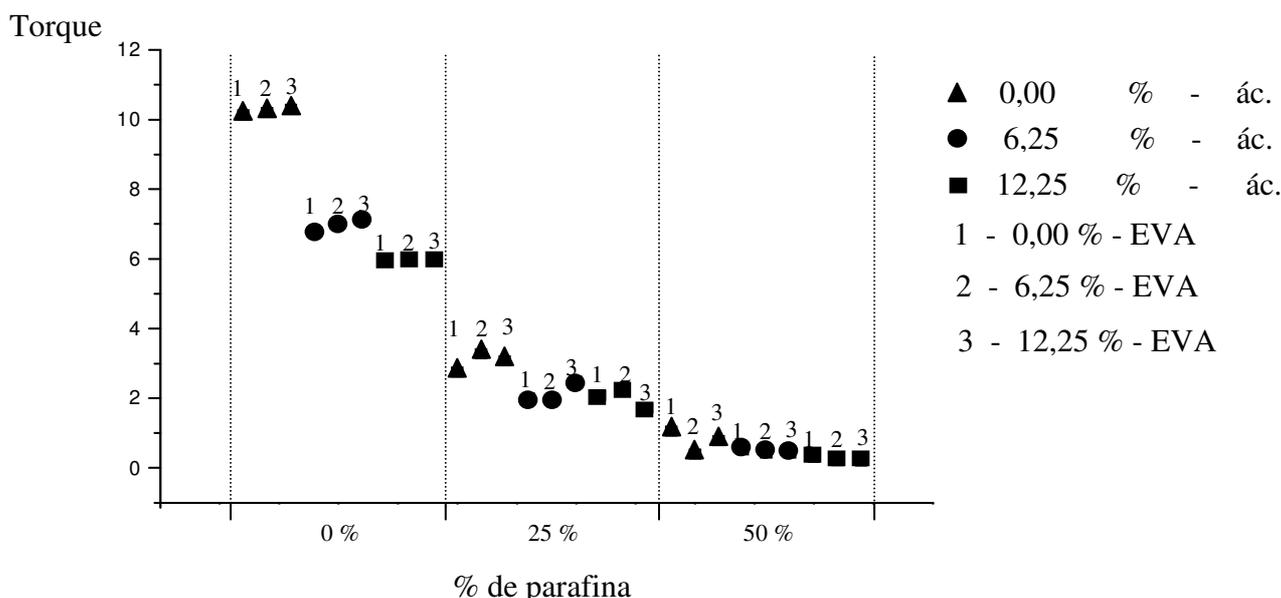


Figura 7.1 - Medida de torque das misturas sem carga metálica.

Baseado nas medidas de torque, buscou-se medir a viscosidade em função da taxa de cisalhamento, para os sistemas com o valor máximo de EVA, com os valores mínimo e máximo de AE, e ainda com os três níveis de parafina inicialmente propostos. Estes resultados estão apresentados na Figura 7.2 e a composição dos sistemas explorados está indicada na Tabela 5.3.

Conforme observa-se na Figura 7.2, as curvas de viscosidade são coerentes com os valores obtidos nas medidas de torque das misturas, mostrando-se estas como bom indicativo para uma avaliação qualitativa para a viscosidade. Sistemas sem parafina (sistema 9) tendem a apresentar dificuldades na injeção, apresentando valores elevados de viscosidade. Valores adequados de viscosidade estão em até 1.000 Pa.s para taxas de cisalhamento de 1.000 s^{-1} (Edrishinghe e Evans, 1987; Hsu e Tsai, 1996).

A seguir serão exploradas curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para sistemas particulados, buscando estudar a influência da adição de carga metálica no comportamento dos mesmos aditivos do sistema.

Na Figura 7.3 encontram-se as curvas dos sistemas com 55 % de fração volumétrica de pó metálico, com e sem a presença de EVA (sistemas 21P e 19P respectivamente). Novamente o EVA se mostra como elemento aditivo ineficaz para a diminuição da viscosidade, não alterando essa propriedade reológica da mistura e possivelmente não melhorando a interface pó/ligante. Ao extrapolar estas curvas para valores de taxa de cisalhamento de 100 s^{-1} (como o patamar newtoniano η_0 dessas curvas se dá antes disso, pode-se utilizar desse recurso), a fluidez ($1/\eta$)

ainda encontra-se em valores acima de $10^{-3} \text{ Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, adequados para injeção dessas misturas (Edrishinghe e Evans, 1987).

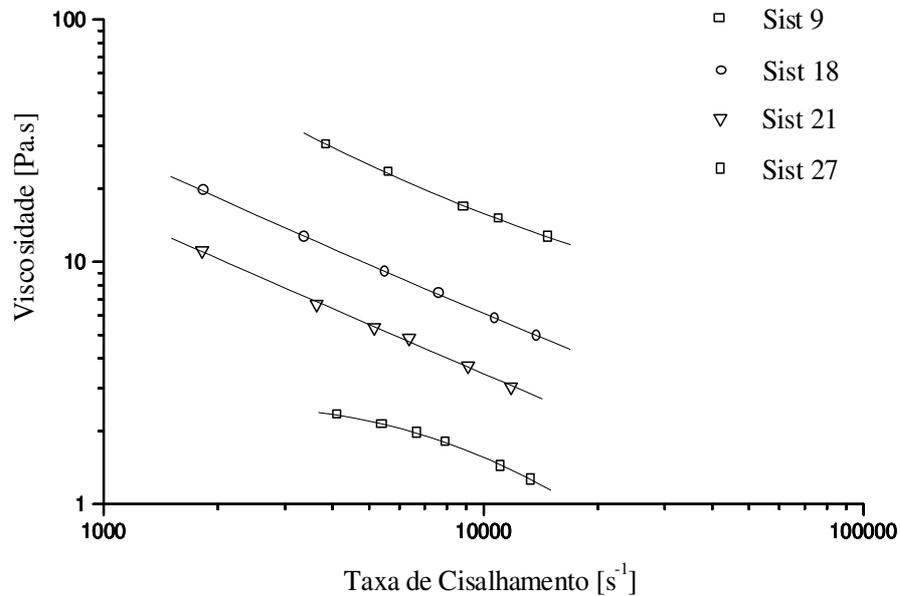


Figura 7.2 - Curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para sistemas sem carga metálica.

Na Figura 7.4 encontram-se as curvas dos sistemas com 55% de fração volumétrica de pó metálico, com e sem ácido esteárico (sistemas 25P e 19P, respectivamente), mantendo-se

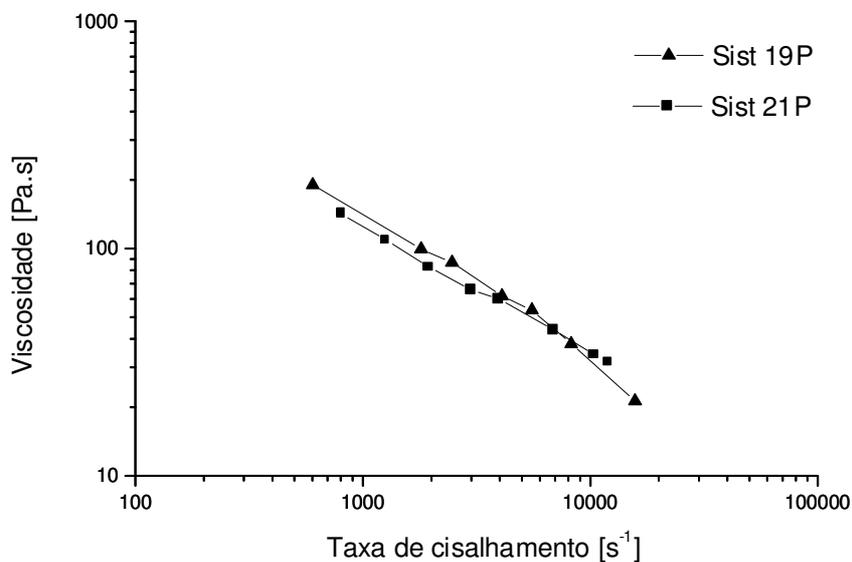


Figura 7.3 - Curvas de viscosidade para sistemas particulados com máximo valor de EVA (sist 21P) e sem EVA (sist 19P); fração volumétrica de pó metálico de 55 %.

constante o valor de parafina e sem a adição de EVA. Percebe-se uma influência muito mais efetiva na diminuição da viscosidade, podendo-se chegar a 58 % do valor inicial da viscosidade para uma taxa de cisalhamento de 10.000 s^{-1} , ao adicionar-se AE. Este efeito se mostra importante para sistemas com cargas metálicas altas, podendo-se diminuir a viscosidade e melhorar o processo de injeção com pequenas adições volumétricas de AE. Analisando-se a Figura 7.2, percebe-se, para uma taxa de cisalhamento de 10.000 s^{-1} , que ao ser acrescentado AE em um mesmo sistema (sistema 21 e sistema 27), há uma queda para 65 % do valor inicial do valor de viscosidade medido. Ao acrescentar-se a carga metálica nos mesmo sistemas, a queda da viscosidade ao adicionar-se AE é de 76 % do valor inicial (obtendo-se valores dos sistemas 21P e 27P nas mesmas taxas de cisalhamento). Isso pode ser um indicativo de que ocorram reações (degradação) entre os componentes poliméricos quando misturados, necessitando de uma análise mais aprofundada sobre a influência dos componentes quando em mistura. Pelos níveis de fluidez apresentados, esse sistema apresenta uma boa injetabilidade.

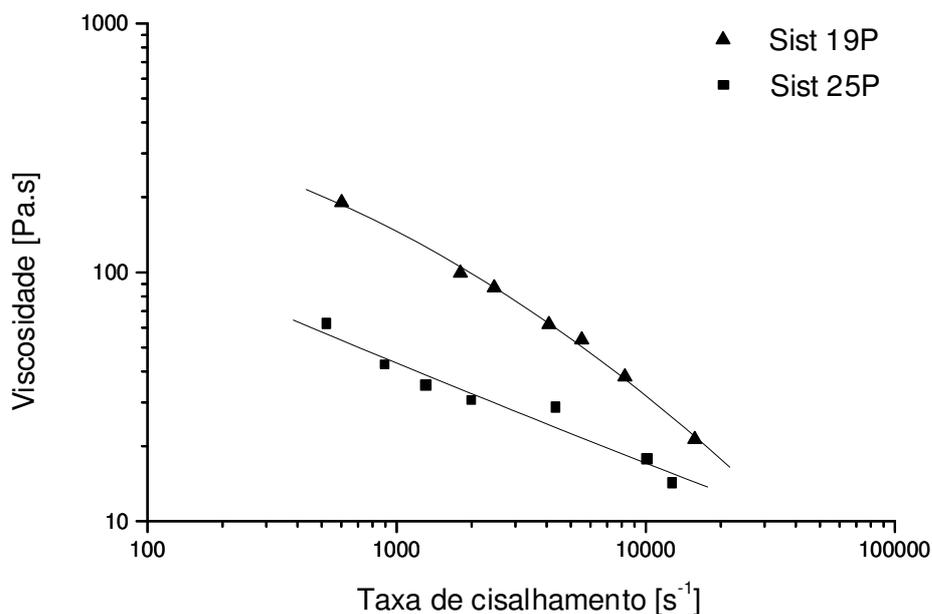


Figura 7.4 - Curvas de viscosidade para sistemas particulados com máximo valor de AE (sist 25P) e sem AE (sist 19P); fração volumétrica de pó metálico de 55 %.

A parafina como aditivo para diminuição da viscosidade é também efetiva, quando analisada nos valores estudados. Na Figura 7.5 é possível comparar sistemas com os três níveis de parafina estudados. Ao acrescentar-se 25 % de parafina, a queda do nível de viscosidade chega até a 43 % do valor inicial. Se acrescentar-se parafina até 50 % do volume total do sistema de ligante, a queda da viscosidade não será tão intensa, caindo para 71 % do valor medido no

sistema com 25 % de parafina. Estes sistemas possuem os mesmos valores de EVA e AE. Ao se comparar os mesmos sistemas sem a adição de pó (Figura 7.2), ao acrescentar-se 25 % de parafina há uma diminuição para 36 % do valor inicial da viscosidade. O fato de que em sistemas com pó a parafina se mostra mais efetiva na diminuição da viscosidade, pode ser devido a vários fatores, desde uma reação entre os componentes poliméricos até uma melhora na interface pó/ligante proporcionado pela parafina. Misturas com 50 % de parafina apresentam 27 % da viscosidade de sistemas com 25 % de parafina.

Definiu-se então como sistema de ligante a ser utilizado nos demais ensaios a serem explorados, aquele descrito na Tabela 7.1. Este sistema está próximo da formulação utilizada comercialmente.

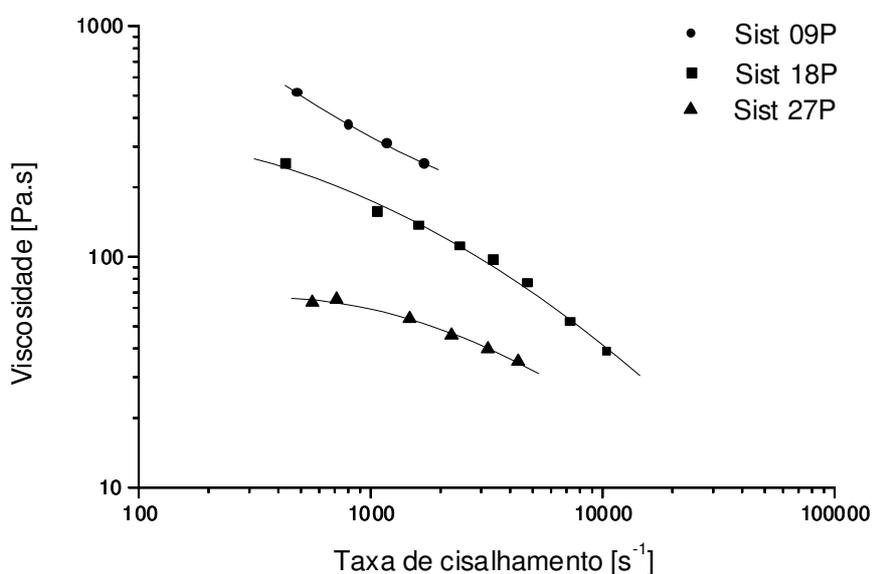


Figura 7.5 - Curvas de viscosidade para sistemas particulados com 50 % de parafina (sist 27P), 25 % (sist 18P) e sem parafina (sist 09P); fração volumétrica de pó metálico de 55 %.

Tabela 7.1 - Sistema de ligante utilizado na presente tese.

Componente	Densidade (g/cm ³)	Composição em volume (%)	Composição em massa (%)
Polipropileno	0.90	40	41.1
Parafina	0.82	40	37.5
EVA	0.94	15	16.1
Ácido esteárico	0.92	5	5.3

7.2 Análise das Medidas Reológicas

7.2.1 Propriedades do escoamento

Como já comentado, os ligantes são usualmente compostos de um polímero majoritário, como polipropileno ou polietileno, com aditivos, como ceras e polímeros de menor cadeia molecular. Os aditivos são necessários para manter a mistura na mesma faixa de viscosidade que o polímero base antes de agregar-se a carga metálica. Os ligantes também permitem que o comportamento pseudoplástico do polímero base se mantenha, e favorecem a interface polímero-metal evitando assim problemas de segregação, gradientes de densidade e variação no comportamento reológico da mistura ao longo da injeção. Recomenda-se uma viscosidade não menor que 1.000 Pa.s para taxas de cisalhamento entre 100 e 1.000 s^{-1} (Hsu e Lo, 1996). Um bom parâmetro para se caracterizar a mistura é a determinação da fluidez ($1/\eta$) a 100 s^{-1} (Edirisinghe e Evans, 1987).

O escoamento de suspensões altamente carregadas tende a apresentar um comportamento bastante particular no que concerne ao deslizamento da mistura junto à parede no duto onde escoam. Uma alta fração volumétrica de sólidos afeta significativamente o escoamento da mistura, criando algumas vezes uma fina camada de fluido adjacente às paredes, que apresenta uma condição de contorno de aparente deslizamento nos moldes. Agarwala e Patterson (1992) mostraram uma necessidade de uma *correção de deslizamento* para frações volumétricas acima de 0,2. Uma correção clássica para este fenômeno foi proposta por Mooney. Sua hipótese foi a de que a velocidade de deslizamento dependia somente da tensão cisalhante na parede. Ele então explicitou a taxa de escoamento total Q em uma taxa de cisalhamento real Q_r e uma taxa de escoamento de deslizamento Q_d , dependente da velocidade de deslizamento V_d . Conforme explorado no Capítulo 4, em um tubo a taxa de escoamento total pode ser expressa como

$$Q = 2\pi \int_0^R u(r) r dr = \left[\pi r^2 u(r) \right]_0^R - \int_0^R \pi r^2 \frac{du(r)}{dr} dr \quad (7.1)$$

onde $u(r)$ é a velocidade local da mistura em um tubo de raio igual a R . A taxa de cisalhamento pode ser definida como $\dot{\gamma}(\tau) = \frac{du(r)}{dr}$ onde τ é a tensão cisalhante da mistura. Escrevendo a taxa de escoamento volumétrica Q como uma função de τ , e lembrando que $\tau/r = \tau_w/R$, resulta em

$$Q = Q_s + Q_b = \pi R^2 V_s(\tau_w) + \frac{\pi R^3}{\tau_w^3} \int_0^{\tau_w} \dot{\gamma}(\tau) \tau^2 d\tau \quad (7.2)$$

Para fluidos newtonianos sem fenômenos de deslizamento, a taxa de cisalhamento em um tubo é dada por

$$\dot{\gamma}_a = \frac{4Q}{\pi R^3} \quad (7.3)$$

onde $\dot{\gamma}_a$ é dita taxa de cisalhamento aparente pelo fato de que misturas para MPI são não newtonianas e podem apresentar o fenômeno de deslizamento.

As equações 7.2 e 7.3 podem ser combinadas para fornecer a Equação de Mooney como

$$\dot{\gamma}_a = \frac{4V_s(\tau_w)}{R} + \frac{4}{\tau_w^3} \int_0^{\tau_w} \dot{\gamma}(\tau) \tau^2 d\tau \quad (7.4)$$

Ao mostrar a taxa de cisalhamento aparente $\dot{\gamma}_a$ em função do inverso do raio (1/R) para uma dada tensão cisalhante na parede τ_w , a inclinação da curva pode ser relacionada como a velocidade de deslizamento (Lanteri et al., 1996).

7.2.2 Viscosidade com Pós Esféricos

As primeiras medidas de viscosidade, após definido o ligante a ser utilizado, foram feitas para determinar a fração crítica de carga metálica, assim como o comportamento da mistura com acréscimos sucessivos de carga metálica. Define-se fração crítica de carga como a quantidade de pó possível de ser agregada a um ligante a partir do qual a viscosidade cresce exponencialmente, tornando o escoamento da mistura impraticável. As medidas de viscosidade foram então comparadas com a viscosidade do polipropileno. Nesta etapa foi utilizado como carga metálica apenas o pó de granulometria média, Basf CL, conforme Tabela 5.4. Na Figura 7.6 é apresentado o resultado da viscosidade em função da taxa de cisalhamento para misturas monomodais com carregamento de 20 a 60 %. Fluidez ($1/\eta$) a $100 \text{ Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ e índice de potência, n , (inclinação do gráfico $\log \eta$ versus $\log \dot{\gamma}$) foram calculados a partir dos valores de viscosidade destas curvas tomadas a $180 \text{ }^\circ\text{C}$, e são mostrados na Tabela 7.2. Conforme aumenta-se a carga de pó metálico na mistura, o valor de viscosidade vai aumentando. Isso é percebido pela diminuição dos valores da fluidez descritos na Tabela 7.2, a medida que se agrega pó metálico. Percebe-se no gráfico da Figura 7.6 uma variação no índice de potência em função da fração volumétrica de pó da mistura

(as inclinações das curvas de viscosidade de 20 até 60 % apresentam alguma variação). O índice de potência apresenta pouca variação para as curvas com um carregamento considerado baixo (até 30 %) (Ackerman, 1979), ocorrendo uma variação maior no índice de potência a partir dessa fração volumétrica, conforme percebe-se nos valores dispostos na Tabela 7.2. Tomando o polipropileno como parâmetro comparativo, misturas com fração volumétrica acima de 60 % apresentariam mais dificuldade para injetar-se, pois apresentam valores de viscosidade altos. Curvas de viscosidade para as misturas de 20 a 60 % de pó também são mostradas na Figura 7.7, onde os valores de viscosidade estão segmentados conforme o diâmetro do capilar empregado, mantendo-se sempre a relação de L/D constante e igual a 40. Percebe-se a coerência das curvas obtidas com diferentes capilares.

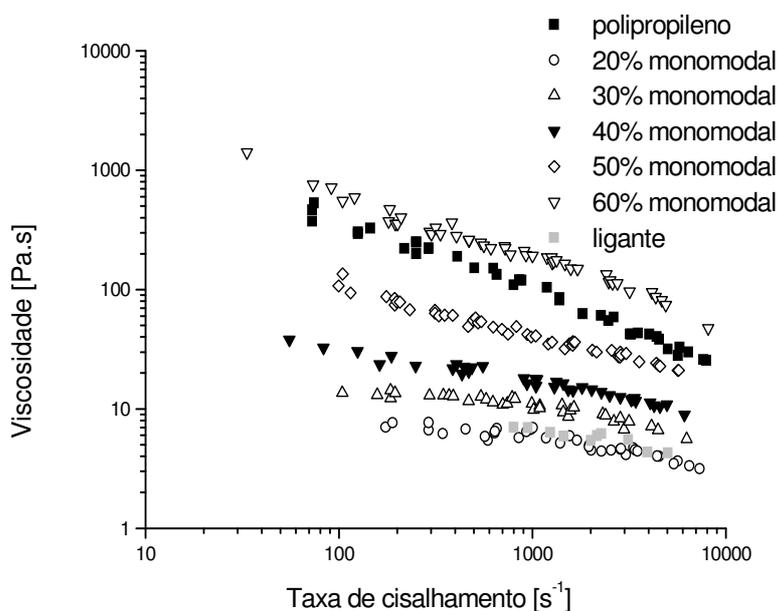


Figura 7.6 - Viscosidade em função da taxa de cisalhamento para misturas monomodais com diferentes frações de carga metálica.

Tabela 7.2 - Propriedades reológicas das misturas.

Mistura	Fluidez [$10^{-3}\text{Pa}^{-1}\text{s}^{-1}$]	Índice de Potência (n)
Polipropileno	2.5	0.62
Ligante	81.9	0.26
20% monomodal	108.1	0.22
30% monomodal	73.0	0.20
40% monomodal	31.2	0.28
50% monomodal	9.6	0.39
55% monomodal	3.9	0.48
60% monomodal	1.6	0.52
60% bimodal	1.9	0.44
65% bimodal	1.2	0.42

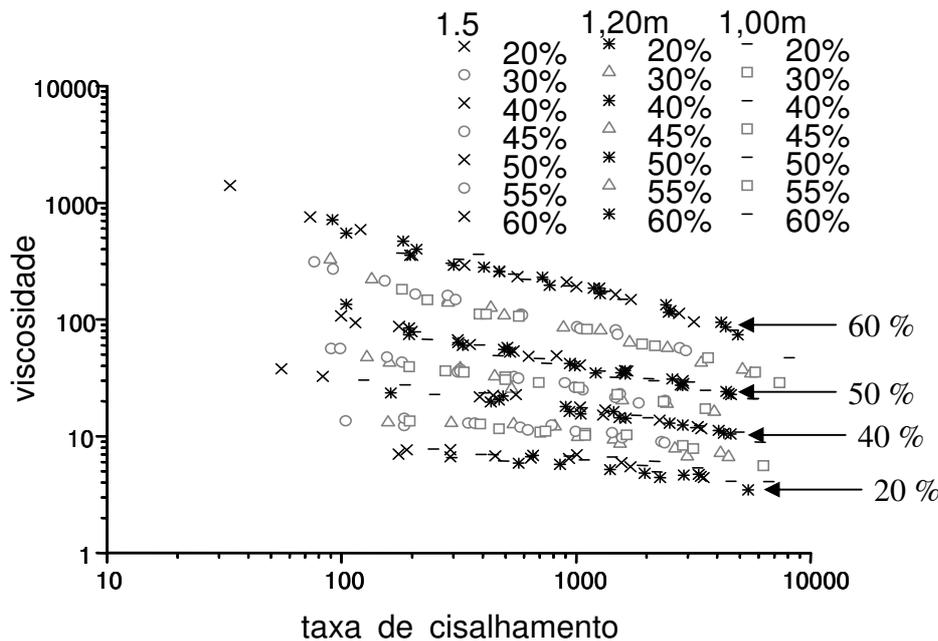


Figura 7.7 - Curvas de viscosidade para misturas com diferentes frações volumétricas medidas com diferentes capilares.

Valores de viscosidade foram medidos também para curvas com mistura de pós 70 % CL - 30 % SM, com carga metálica de 60 % e 65 %, em uma primeira tentativa de se analisar a viscosidade para misturas bimodais. As curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento são mostradas na Figura 7.8. Percebe-se que não houve aumento da viscosidade ao utilizar-se uma mistura bimodal (a distribuição granulométrica dos pós CL e SM estão na Figura 5.2). Ocorre uma mudança na faixa de viscosidade quando alterada a fração volumétrica. Quando essa é mantida constante mudando apenas a distribuição granulométrica, a viscosidade permanece nos mesmos patamares.

Misturas com 60 % de carga metálica monomodal e 65 % de carga bimodal apresentam níveis de viscosidade próximos de valores desaconselhados conforme Edrissinghe e Evans, 1987 (fluidez acima de $10^{-3} \text{ Pa}^{-1} \text{ s}^{-1}$). No entanto, ambos não apresentaram problemas durante a injeção

Para distribuições monomodais, com baixa fração volumétrica de pó agregado (até 20 %), nenhuma influência é percebida na viscosidade, conforme é apresentado na literatura. À medida que pó é agregado, o índice de potência aumenta, resultando em uma diminuição da viscosidade de maneira mais efetiva à medida que há um incremento na taxa de cisalhamento. Este efeito ocorre de maneira diferente para diferentes distribuições bimodais. Na distribuição bimodal com fração volumétrica de 60 e 65 % os valores de índice de potência se aproximam aos de uma distribuição monomodal com 55 %. Pouca alteração ocorre no índice de potência para as duas

misturas bimodais. Para taxas de cisalhamento baixas (em torno de 100 s^{-1}), a fração volumétrica de pó afeta de forma mais efetiva a viscosidade do que para taxas de cisalhamento mais altas, ou seja, em valores mais comumente encontrados no processo de injeção.

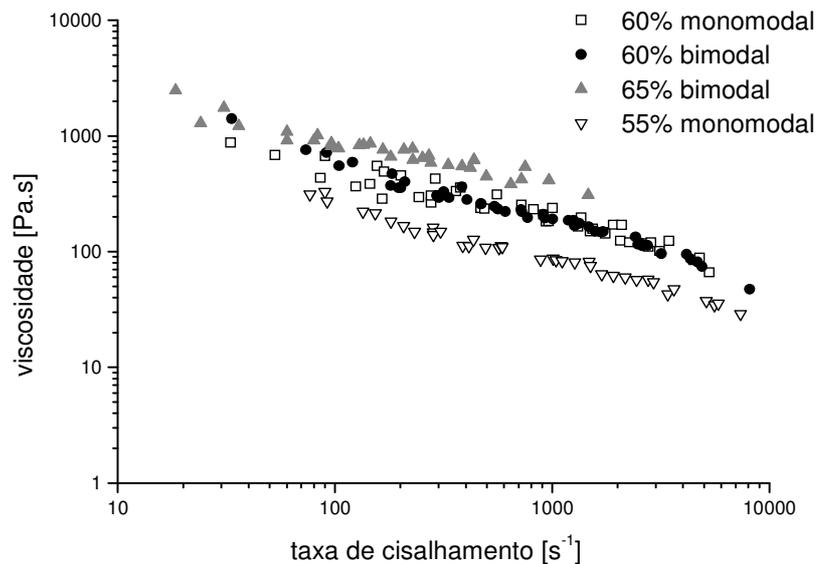


Figura 7.8 - Viscosidade em função da taxa de cisalhamento para misturas mono e bimodais com diferentes frações de carga metálica.

A variação na distribuição do tamanho de partícula, na forma apresentada, não afeta valores de viscosidade para altas concentrações, como pode ser observado na Figura 7.8, onde curvas de viscosidade para distribuições mono e bimodais são apresentadas para a mesma faixa de taxa de cisalhamento. A função viscosidade é menos afetada pela carga metálica quando se usa uma distribuição bimodal do que para uma distribuição monomodal. Quando se altera a fração volumétrica de 60 para 65 % na distribuição bimodal, ocorre um incremento menor na viscosidade do que quando se passa de 55 para 60 % de fração volumétrica para a distribuição monomodal. Isto se deve a um melhor arranjo das partículas, já que em distribuições bimodais ocorre uma faixa de pós bem mais estreita, o que permite um melhor arranjo do pó resultando em um menor aumento da viscosidade em função da quantidade de pó adicionado. Devido à sobreposição das distribuições granulométricas, como mostrado na Figura 5.2, o arranjo destes pós, como recomendado na literatura, traz pouca efetividade para a melhora de viscosidade em mesmas frações volumétricas, como mostrado na Figura 7.9.

Buscando-se distribuições granulométricas bimodais com pós comerciais, tentou-se misturas com o pó grosso, Quebec, e o pó fino, Basf SM, caracterizados conforme mostrado na Tabela 5.4. Apesar de se obter um ganho na viscosidade para mesma fração volumétrica,

como mostrado na Figura 7.10, ainda sim os ganhos foram modestos. E ainda há a dificuldade em, para distribuições granulométricas tão isoladas, levar-se a efeito as outras etapas do processo de moldagem de pós por injeção.

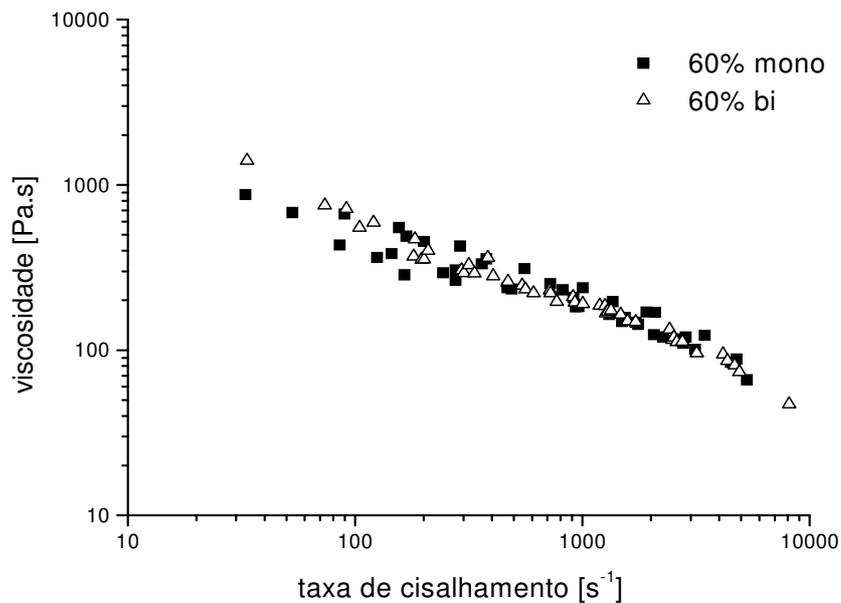


Figura 7.9 - Viscosidade em função da taxa de cisalhamento para misturas mono e bimodais com mesma fração de carga metálica.

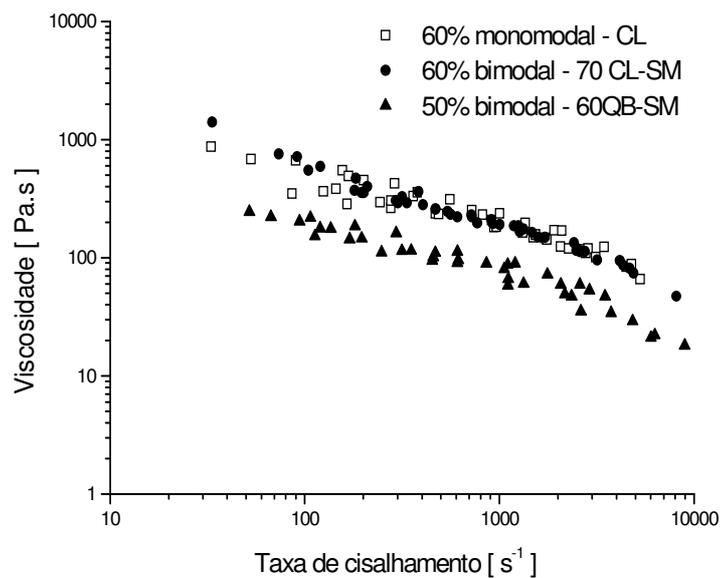


Figura 7.10 - Viscosidade em função da taxa de cisalhamento para misturas bimodais com pó fino e pó grosseiro e uma mistura monomodal com mesma fração de carga metálica.

Considerando o exposto, a idéia inicial de obter distribuições bi ou trimodais a partir de pós comerciais tornou-se inviável pela dificuldade em obter pós de granulometria adequada, assim como pela dificuldade em adequar tais pós à distribuição geométrica, seja por peneiramento, elutriação ou decantação. Empregar tais esforços fugiria a um dos objetivos do trabalho que é o de buscar ganhos em misturas para moldagem de pós por injeção trabalhando com pós comerciais, sem a necessidade de agregar algum tipo de valor a esses pós.

Partiu-se então para a hipótese de escolher a distribuição granulométrica conforme o empacotamento que essa mistura de pós assume, ou seja, conforme o arranjo que as partículas em determinada proporção dos pós fino, médio e grosseiro consegue obter. Para isso, fez-se um levantamento desse fator, utilizando-se como parâmetro a densidade batida do pó, conforme descrito no item 5.3. As misturas então estudadas são as caracterizadas pela Figura 5.3 e definidas na Tabela 5.5.

As misturas de pó foram caracterizadas ainda pela sua área superficial específica, baseado nos resultados de distribuição granulométrica. Assumindo o pó como totalmente esférico, o que pelos pós utilizados não é uma má aproximação, e tomando os diâmetros médios e sua frequência para cada pó, pode-se determinar o quanto de área superficial existe em cada grama dos pós utilizados e, conseqüentemente, para cada mistura. Os resultados são mostrados na Tabela 7.3.

Tabela 7.3 - Características físicas das misturas de pós utilizadas.

Composição das misturas de pós (% vol.) (grosso-fino-médio) QB – SM - CL	Densidade batida do pó [g/cm³]	Área específica do pó [m²/g]
20-80-00	3.75	15,06
10-80-10	3.82	16,43
20-00-80	4.15	12,49
20-70-10	4.20	14,74
20-40-40	4.37	13,78
40-00-60	4.42	9,75
30-20-50	4.75	11,76
70-30-00	4.77	6,61
60-40-00	5.01	8,3
50-40-10	5.02	9,67

Mediu-se a viscosidade de misturas com diferentes composições de pós, porém com a mesma fração volumétrica. Essas curvas são mostradas na Figura 7.11. Conforme observado na

figura, misturas com diferentes níveis de densidade batida (variando de 3,75 a 5,02 g/cm³) apresentam o mesmo comportamento reológico, indicando que a densidade batida aparentemente não influencia no comportamento da função viscosidade. Mesmo utilizando misturas onde o pó mais grosseiro varia desde 20 % (misturas 20-80-00 ou 20-00-80) até 70 % (misturas 70-30-00) nenhuma diferença nas medidas de viscosidade foram observadas..

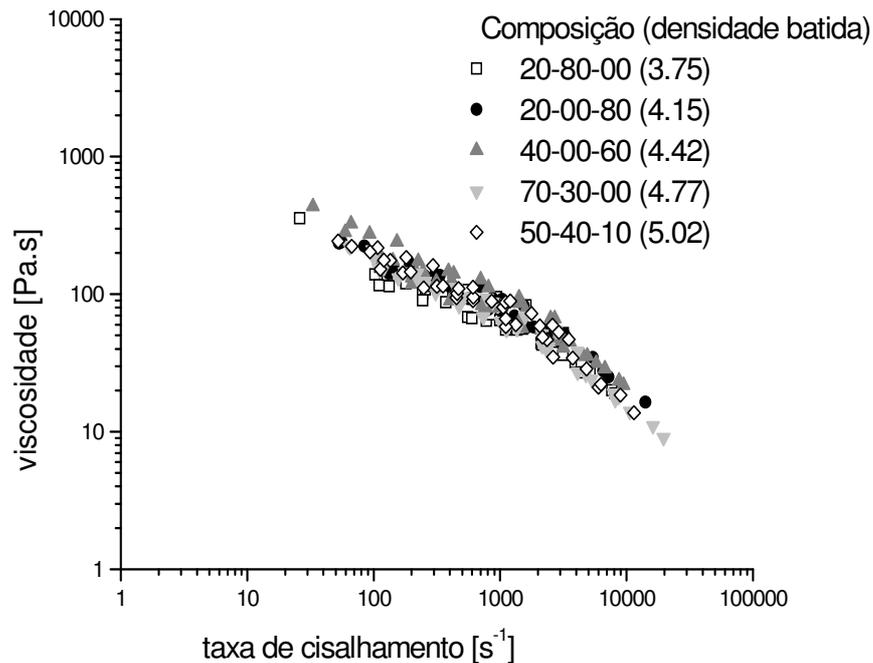


Figura 7.11 - Curvas de viscosidade para misturas com diferentes valores de densidade batida com fração volumétrica de 55 %.

Pode-se observar na Figura 7.12 que alterando-se a fração volumétrica há uma efetiva alteração na viscosidade, ocorrendo isso em curvas com diferentes composições de pós. As curvas na Figura 7.12 apresentam densidade batida em diferentes níveis (3.75 g/cm³ para a 20-80-00 e 5.02 g/cm³ para a 50-40-10) o que não ocasiona uma diferença na viscosidade se não é alterada sua fração volumétrica de pó.

Como o parâmetro de densidade batida não apresentou relevância alguma como influente no fator viscosidade, e somente a fração volumétrica de pó foi efetiva, outro parâmetro mais genérico teve de ser proposto. Este novo parâmetro teria que ser representativo não somente do tipo de distribuição de pó a ser utilizado mas também da fração volumétrica encontrada. Propôs-se então que esse novo parâmetro fosse a área superficial do pó.

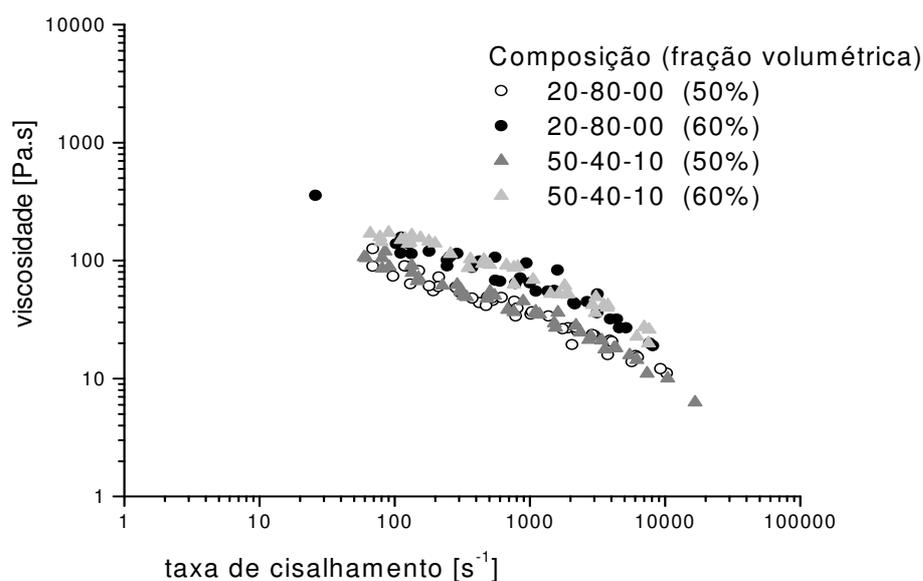


Figura 7.12 - Curvas de viscosidade para misturas com diferentes frações volumétricas e diferentes densidades batidas.

Assim, pode-se determinar a área superficial do pó a ser utilizado variando-a não somente o tipo de pó utilizado mas também combinando esse fator com a fração de pó agregado ao ligante. A este parâmetro denominou-se de Área Específica de Mistura (AEM). Uma vez que a fração mássica dos componentes envolvidos é conhecida, é fácil combinar esse valor com a área específica para determinar a Área Específica de Mistura (AEM). Se a área específica do pó fornece informações de que tipo de mistura de pó está sendo utilizada, a AEM fornece informações não somente do tipo de pó utilizado mas também o quanto de fração mássica deste pó está agregado ao ligante. Desta forma, é possível classificar as misturas utilizadas pelo fator AEM. Na Tabela 7.4 são mostrados os resultados para cada mistura.

Tabela 7.4 - Classificação das misturas utilizadas pelo fator de Área Específica de Mistura.

Número Da Mistura	Área Específica da mistura [m ² /g]	Composição das misturas de pós (%vol.) Grosso-fino-médio QB – SM – CL	Fração de pó (% vol.)	Densidade batida do pó [g/cm ³]	Área Específica do pó [m ² /g]
541	8.98	50-40-10	60	5,02	9.67
325	10.92	30-20-50	60	4,75	11.76
208	11.20	20-00-80	50	4,15	12.49
244	12.80	20-40-40	60	4,37	13.78
280a	13.76	20-80-00	55	3,75	15.06
280b	13.99	20-80-00	60	3.75	15.06
145	14.06	10-40-50	60	4.16	15.14
181	15.26	10-80-10	60	3,82	16.43

As curvas de viscosidade mostradas na Figura 7.13 são para 3 misturas que apresentam AEM semelhantes, ou seja, que apresentam mesma quantidade de área superficial de pó a ser recoberta por ligante. Fica evidente na Figura 7.13 que duas das curvas de viscosidade são muito semelhantes enquanto que a terceira curva apresenta um nível diferente de viscosidade. Apesar das misturas 280b e 145 apresentarem grandes diferenças nas composições de pós, têm a mesma fração volumétrica de pó, enquanto que a mistura 280a, apresentando a mesma composição de pó que a mistura 280b, tem uma fração volumétrica diferente das misturas 280b e 145.

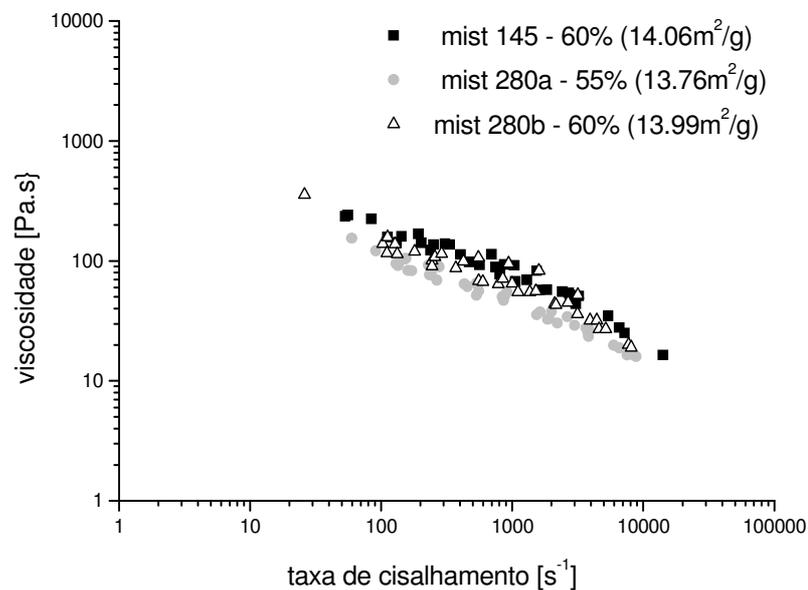


Figura 7.13 - Curvas de viscosidade para misturas com valores semelhantes de AEM.

As curvas de viscosidade para as misturas 541, 244 e 181 são mostradas na Figura 7.14. Como pode ser observado na Tabela 7.4, elas apresentam diferentes composições de pós, diferentes valores para Área Específica de Mistura, porém mesmo nível de fração volumétrica. Para todas as três curvas, os valores de viscosidade se mostram bastante próximos.

Na Figura 7.15, são mostradas curvas de viscosidade para misturas com diferentes valores de AEM daquelas misturas mostradas na Figura 7.14, porém cada uma com o mesmo valor de fração volumétrica de pó. Mesmo as curvas na Figura 7.15 apresentando valores próximos de AEM, como é o caso das misturas na Figura 7.13, as curvas indicam diferentes valores de viscosidade. A quantidade de área superficial de pó em contato com o ligante durante o escoamento da mistura, não mostra ser um parâmetro relevante para alterar os valores de viscosidade. Pode-se concluir que a fração volumétrica de pó é o parâmetro preponderante para a função viscosidade.

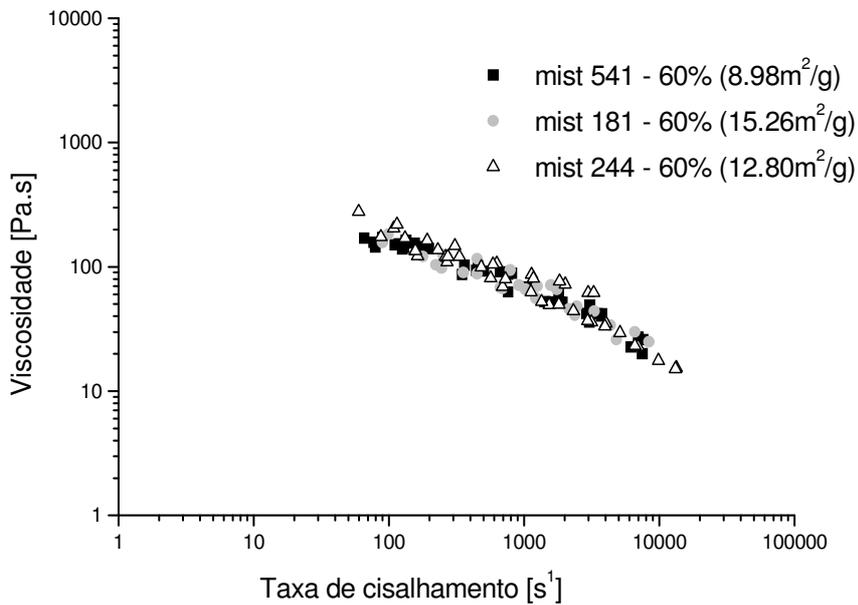


Figura 7.14 - Curvas de viscosidade para misturas com valores diferentes de AEM e mesma fracção volumétrica.

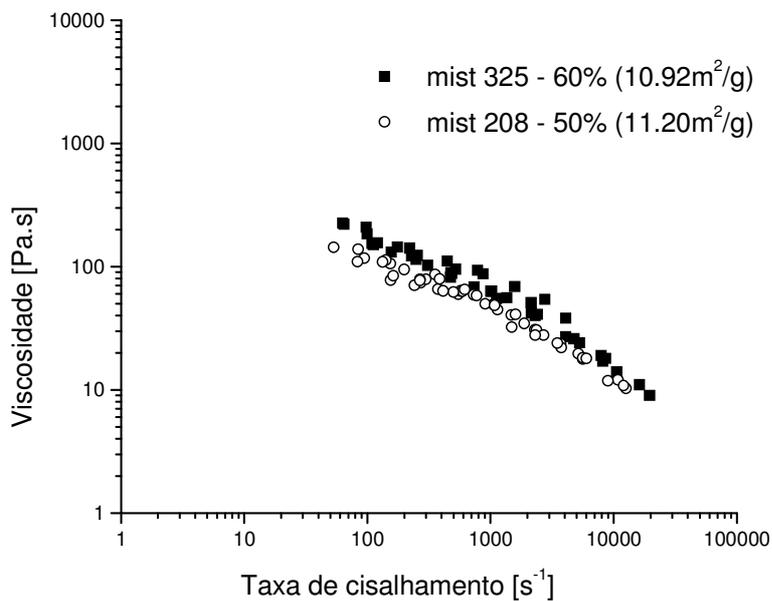


Figura 7.15 - Curvas de viscosidade para misturas com diferentes fracções volumétricas e valores de AEM semelhantes.

Valores de viscosidade para diferentes misturas com variados valores de taxa de cisalhamento são mostrados nas Figuras 7.16 e 7.17 são mostrados valores de viscosidade em função da densidade batida do pó e em função da AEM da mistura, respectivamente.

Percebe-se tanto na Figura 7.16 como na Figura 7.17 que os valores de viscosidade não parecem apresentar alteração mesmo variando tais funções (densidade batida e AEM), em todo o

espectro estudado. A única variação possível na viscosidade em função das propriedades do pó estudadas foi devida à fração volumétrica.

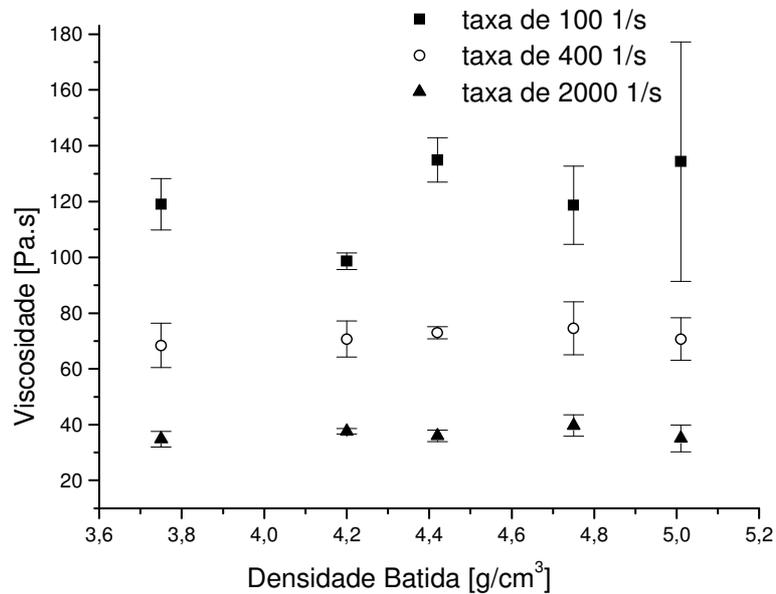


Figura 7.16 - Valores de viscosidade em função da densidade batida da mistura de pó para diferentes taxas de cisalhamento; fração volumétrica de pó de 55 %.

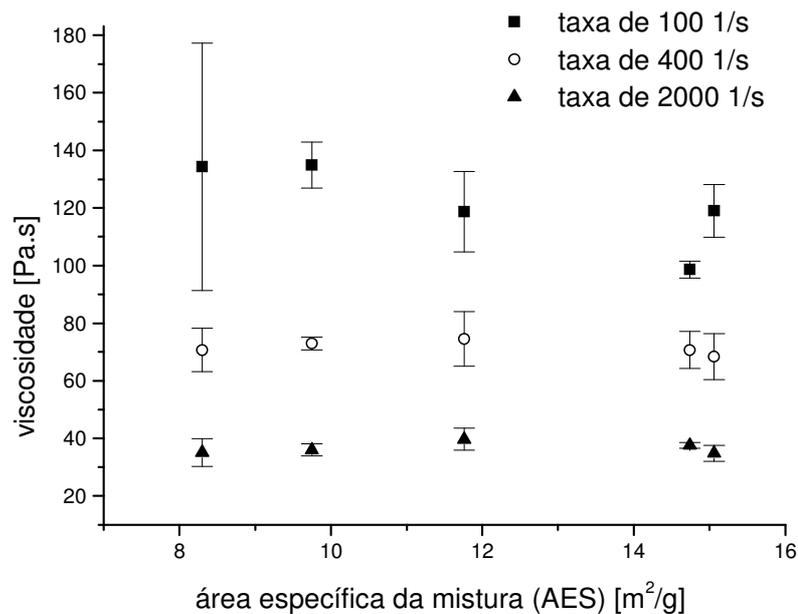


Figura 7.17 – Valores de viscosidade em função da área específica da mistura para diferentes taxas de cisalhamento; fração volumétrica de pó de 55 %.

7.2.3 Viscosidade com pós deformados

Conforme descrito no item 5.4.2, a análise da influência da geometria do pó foi baseada em um delineamento estatístico fatorial fracionado 3^{3-1} , resultando no estudo de 9 misturas distintas, cujos parâmetros estão descritos na Tabela 5.10. Na Figura 7.18 são mostradas as medidas de viscosidade feitas com essas nove misturas, mantendo-se sempre constante a fração volumétrica do pó em 55 %.

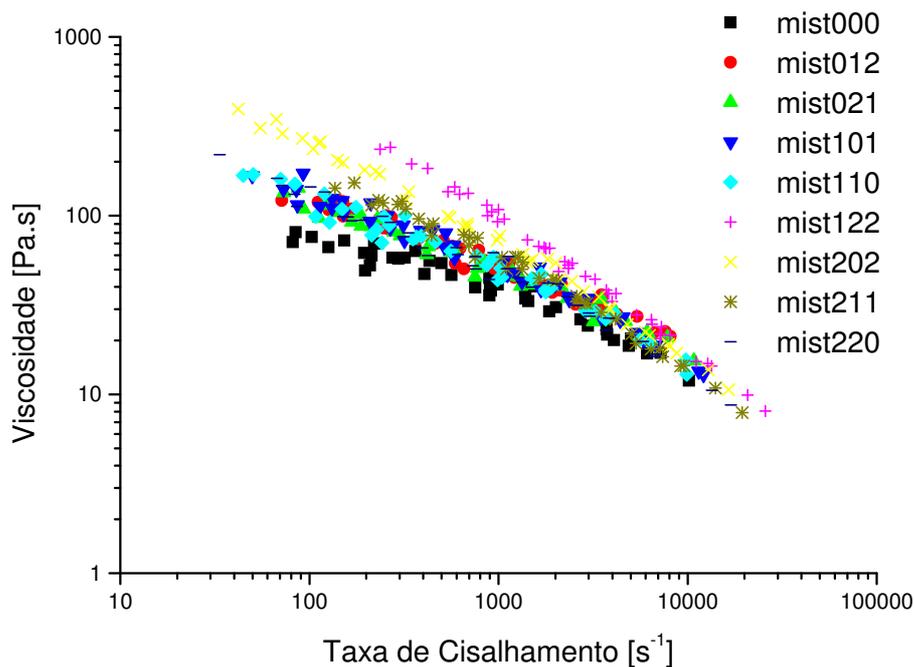


Figura 7.18 - Curvas de viscosidade em função da tensão cisalhante para diversas misturas com pó deformado.

Devido à evidente variação no índice de potência das curvas, foi analisada a influência dos fatores estudados na viscosidade para três níveis distintos de taxa de cisalhamento: 300, 1000 e 8000 s⁻¹.

Na Figura 7.19 são mostradas 3 curvas de viscosidade, as curvas das misturas 000, 122 e 211. A primeira apresenta o menor nível de viscosidade alcançado, a segunda com o maior nível de viscosidade e a terceira em um valor intermediário de viscosidade. Ao traçar as curvas que estes pontos experimentais descrevem (o coeficiente de correlação das curvas foi de no mínimo $R^2 = 0,97$) com as respectivas barras de erro para os valores de viscosidade analisados, percebe-se uma evidente diferença nos valores de viscosidade para baixas taxas de cisalhamento, o que diminui quando aumenta-se a taxa de cisalhamento, não podendo diferenciar-se os valores de viscosidade quando a taxa cisalhante ultrapassa valores de 10.000 s⁻¹.

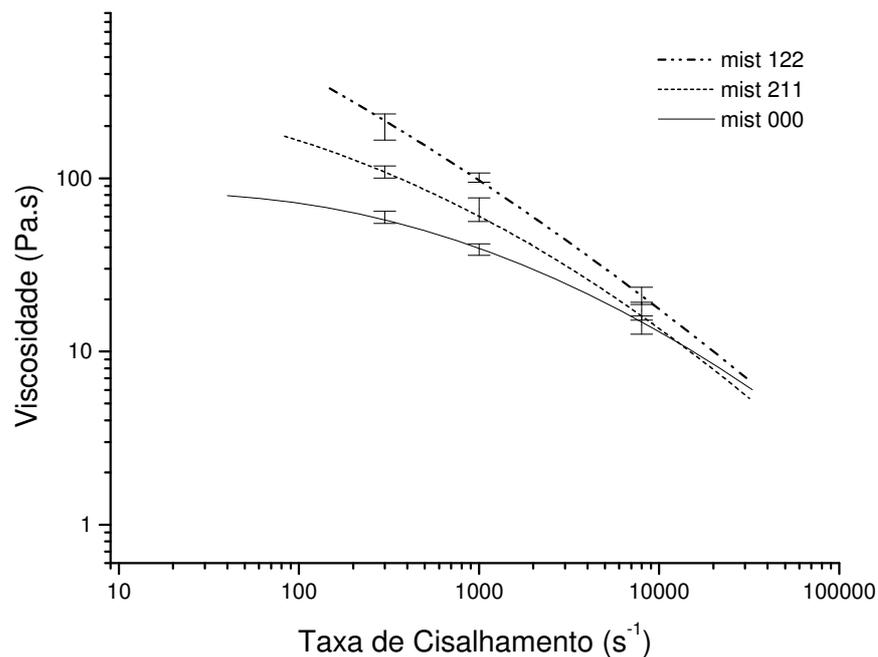


Figura 7.19 - Curvas de viscosidade em função da tensão cisalhante para três misturas com pó deformado.

Da figura anterior fica evidente que a influência da geometria do pó se faz muito mais relevante para menores taxas de cisalhamento do que para taxas mais comumente encontradas nos processos de injeção, em torno de 10.000 s^{-1} .

Percebe-se que nas faixas de nível de deformação aplicado ao pó e de quantidade de pó deformado agregado à mistura, a mistura ao sofrer um cisalhamento mais intenso passa a orientar o pó impondo que o maior eixo do mesmo fique paralelo à direção de cisalhamento, minimizando a influência do campo cisalhante sobre a partícula. Logo, por maior que seja a deformação encontrada nessas misturas em estudo, ao conseguir-se minimizar a influência da forma da partícula, fazendo-a paralela à direção do cisalhamento imposto, a viscosidade tende a um mesmo fator. Este resultado coaduna com o fato de apesar de ter-se variado a área de superfície do pó esférico de maneira bastante intensa, nenhuma influência pôde ser percebida nos valores de viscosidade. Com pós esféricos, não há uma alteração do alinhamento das partículas por maior que seja campo de taxa de cisalhamento aplicado. Assim, o comportamento de partículas esféricas é sempre o mesmo, por maior que seja a variação empregada na área superficial total de partículas. Logo, tanto para pós esféricos quanto para pós irregulares, percebe-se que a influência da área superficial não é relevante para a função viscosidade. Ela só se mostra relevante quando o escoamento diminui a influência dessa área superficial orientando

as partículas, Quando isso não é possível (partículas esféricas) ou depois que isso ocorre (altas taxas de cisalhamento) não há mais influência da área superficial.

O que percebe-se para o caso da utilização de pós irregulares é que ocorre uma alteração no comportamento pseudoplástico das misturas. O índice de potência é alterado à medida que se altera a geometria do pó. Porém, o que ocorre é que ao atingir-se valores de taxa de cisalhamento elevados (em torno de 10.000 s^{-1}), os valores de viscosidade convergem para uma mesma faixa, qualquer que seja a quantidade de pó deformado ou o nível de deformação do pó empregado, minimizando, ou mesmo anulando a influência de tais fatores.

Ao fazer a análise estatística dos resultados obtidos, utilizando-se um fator de confiabilidade de 95 %, pode-se concluir que os fatores que mais influenciam vão diminuindo o seu nível de influência à medida que aumenta a taxa de cisalhamento.

Analisando os resultados para uma taxa de cisalhamento de 300 s^{-1} , o fator de maior influência entre os três analisados é o nível de deformação empregado no pó. Quanto maior o nível de deformação, quanto mais distante da geometria esférica o pó estiver, maior será a elevação dos níveis de viscosidade para uma mesma taxa cisalhante. Em seguida, o segundo fator relevante é a densidade batida do pó, ou seja, a distribuição granulométrica do pó. Quanto menor for o empacotamento da distribuição de pós feita, maiores serão os valores de viscosidade para uma dada taxa cisalhante. O terceiro fator relevante na influência da função viscosidade são as interações que ocorrem entre os três fatores. Por interação entende-se a influência que os fatores podem causar um sobre os outros quando agindo simultaneamente. Esta interação tanto pode se dar dois a dois ou com os três fatores simultaneamente. Finalmente, o fator menos relevante na influência do aumento da viscosidade é a fração volumétrica de pó agregado. Até o valor máximo estudado, de 30 %, a quantidade de pó deformado adicionado pouco influenciou na medida de viscosidade.

Quando analisado o comportamento da viscosidade para uma taxa cisalhante intermediária em relação à faixa de taxas cisalhantes estudada, de 1000 s^{-1} , têm-se resultados muito semelhantes aos obtidos para uma taxa de 300 s^{-1} . Os fatores em ordem de relevância na influência da viscosidade são os mesmos: nível de deformação do pó, densidade batida (distribuição granulométrica), interação entre os fatores e quantidade de pó deformado na mistura (fração volumétrica). A diferença está no fato que, estatisticamente, a influência, mesmo ainda relevante e efetiva, se mostra menos forte do que para taxas de cisalhamento menores, o que é coerente com a análise visual das curvas de viscosidade.

Para um alto valor de taxa de cisalhamento, 8000 s^{-1} , há uma alteração nos parâmetros preponderantes que afetam a viscosidade. O mais influente ainda é o nível de deformação (fator de forma) empregado no pó a ser agregado na mistura. Porém, para o nível de cisalhamento empregado, o empacotamento da distribuição de pó utilizada (densidade batida) não é relevante, não influenciando os valores de viscosidade. Como segundo parâmetro influente está a interação dos 3 fatores analisados e, por terceiro e último, está a fração volumétrica de pó agregado.

Assim, constata-se que o fator mais relevante para a função viscosidade é saber o quanto não-esférico se encontra o pó. Para minimizar a alteração do nível de viscosidade a uma mesma taxa empregando-se pós deformados, melhor será utilizar de pós pouco deformados, o que possibilita um maior volume de pó agregado. É o que se percebe ao analisar as curvas de viscosidade para as misturas 202 e 220. Conforme a Tabela 5.10, as duas apresentam o mesmo valor para a densidade batida do pó ($4,75 \text{ g/cm}^3$) modificando-se apenas os outros dois fatores (fração volumétrica e nível de deformação). A mistura 220 contém um pó no menor nível de deformação possível, porém 30 % do volume total de pó utilizado é deformado. A mistura 202 apresenta somente 10 % do volume total de pó utilizado como pó deformado, porém em um nível máximo de deformação. Ao analisar as duas curvas de viscosidade para estas misturas, conforme Figura 7.20, percebe-se que o nível de deformação afeta mais os valores de viscosidade do que a quantidade de pó deformado.

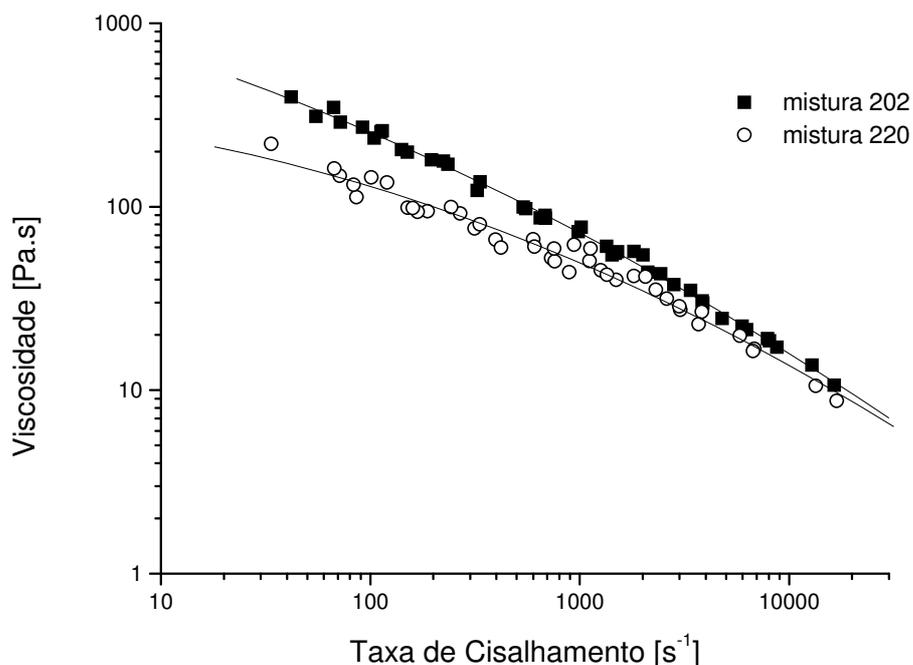


Figura 7.20 - Curvas de viscosidade versus taxa de cisalhamento para pós com mesma densidade batida e diferentes níveis fração de pó deformado e diferentes níveis de deformação.

Analisando apenas os dois fatores mais relevantes, nível de deformação e empacotamento da mistura (densidade batida), observar-se conforme ilustrado na Figura 7.21, que nas três faixas de taxa de cisalhamento estudadas, o valor da viscosidade vai aumentando à medida que é aumentado o nível de deformação do pó, seja para qualquer nível de densidade batida analisado.

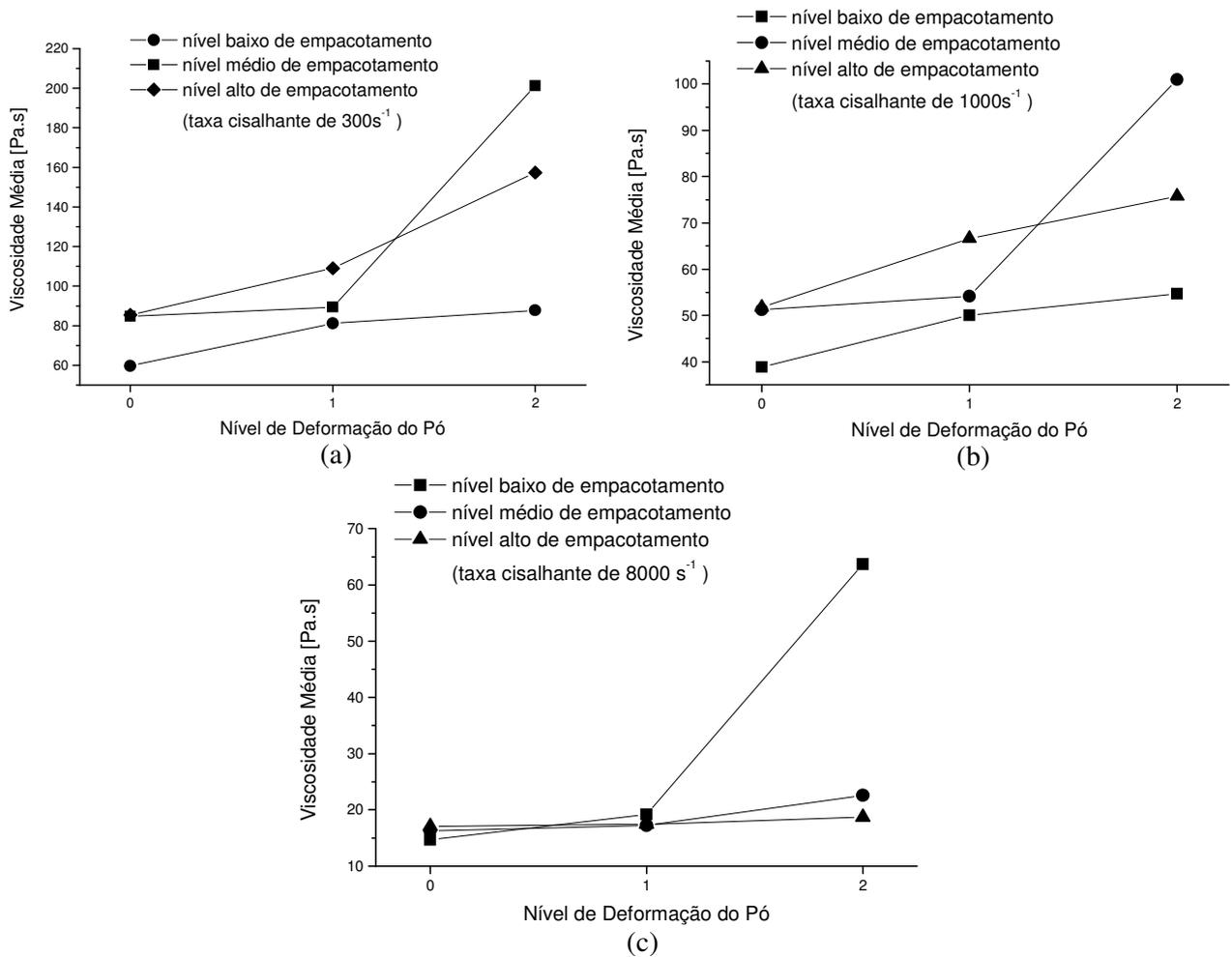


Figura 7.21 - Valores médios de viscosidade em função do nível de deformação do pó e do empacotamento do pó para taxas de cisalhamento de (a) 300s^{-1} (b) 1000s^{-1} e (c) 8000s^{-1} .

Ao se comparar os mesmos parâmetros analisados na Figura 7.20, isto é, quantidade de pó deformado e nível de deformação do pó, com misturas onde não se utilizaram pós deformados, percebe-se que os valores de viscosidade obtidos para uma mistura com pó deformado e sem pó deformado, desde que com a mesma fração volumétrica de pó, podem ser equivalentes se não for muito alterada a geometria do pó. Na Figura 7.22 são mostradas as curvas para as misturas 220 e 202 comparadas com uma mistura com a mesma fração volumétrica (55 %) e mesmo empacotamento, porém utilizando-se apenas pós esféricos. Os

valores da mistura 220 se sobrepõem aos da mistura com pós sem deformação, o que indica realmente ser o nível de deformação do pó o fator mais relevante para alterar a viscosidade.

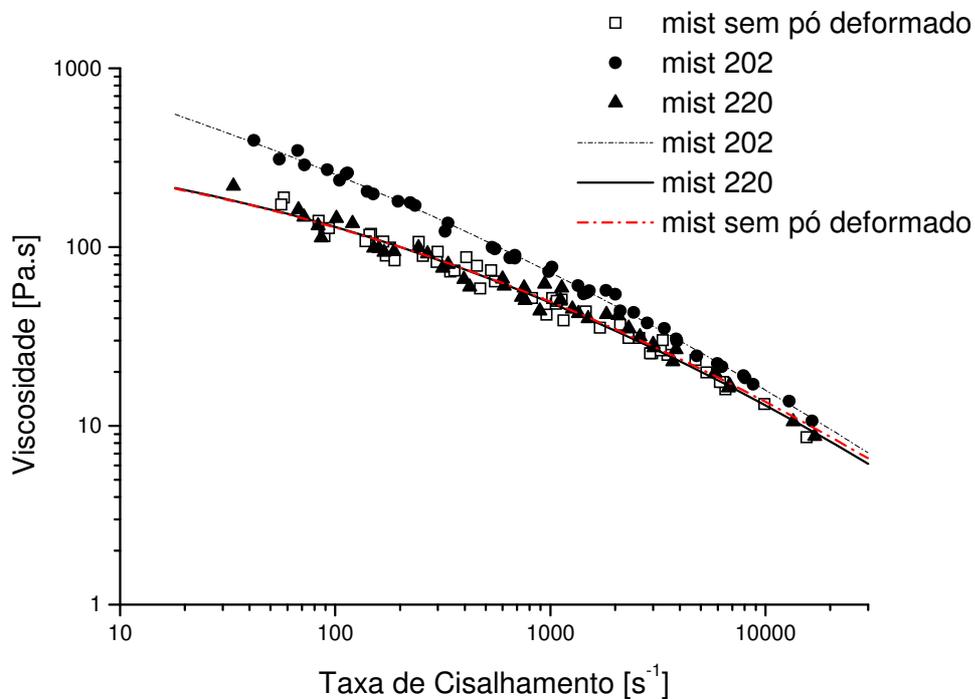


Figura 7.22 - Curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para pós com mesma densidade batida com e sem pó deformado.

7.3 Análise do Processo de Injeção

Durante o processo de injeção foram controlados os seguintes parâmetros: pressão de injeção, pressão de recalque, fluxo de injeção e temperatura de injeção. Pouca ou nenhuma variação ocorreu nos processos de injeção. Via de regra todas as misturas sem pó deformado foram injetadas com pressão de injeção de 800 a 1100 bar e com pressão de recalque muito próxima à pressão de injeção, o que é usual para as misturas utilizadas na MPI, diferentemente do que ocorre com termoplásticos. A temperatura no bico da injetora durante a injeção foi de 180 °C. A massa obtida para as diversas misturas ao serem injetadas no mesmo molde, estão descritas na Tabela 7.5. Percebe-se que a massa não variou entre as diversas misturas. A não necessidade de ajustar os parâmetros de injeção para as diversas misturas denota uma homogeneidade no comportamento reológico.

Tabela 7.5 - Massa resultante das misturas injetadas com pó esférico.

Mistura	Massa do corpo de prova injetado (g)
20-40-40	19,10 ± 0,11
30-20-50	19,13 ± 0,14
20-00-80	19,23 ± 0,08
20-80-00	19,19 ± 0,06
40-00-60	19,06 ± 0,26
20-70-10	19,07 ± 0,12
70-30-00	19,38 ± 0,10
50-40-10	19,61 ± 0,22
10-80-10	19,04 ± 0,07

Para as misturas onde foi utilizado pó deformado, os valores da massa dos corpos de prova injetados, assim como os parâmetros de injeção, estão descritos na Tabela 7.6. As misturas foram injetadas com uma temperatura no bico injetor de 180 °C.

Tabela 7.6 - Valores obtidos na injeção das misturas com pó deformado.

Mistura	Massa resultante	Pressão de Injeção [bar]	Pressão de recalque [bar]
000	18,90 ± 0,09	750	700
012	18,86 ± 0,06	1000	700
021	18,82 ± 0,05	1000	700
101	18,89 ± 0,12	1000	700
110	19,00 ± 0,11	1000	700
122	18,72 ± 0,06	1300	1000
202	18,97 ± 0,07	1100	1000
211	19,03 ± 0,09	1100	1000
220	19,23 ± 0,12	1100	1000

Diferentemente das misturas com pós esféricos, houve a necessidade, entre as misturas, de um ajuste nos parâmetros de injeção. Durante o processo de injeção, buscou-se sempre injetar com a pressão de injeção em um nível que apresentasse o componente injetado com a máxima massa possível, porém com o corpo de prova injetado sem defeitos visualmente detectáveis, tais como não preenchimento da cavidade, não-uniformidade superficial, queima da superfície na região de saída de ar da cavidade, empenamento, etc. Assim, percebe-se a necessidade de uma maior pressão de injeção na mistura com maiores valores de viscosidade (mistura 122) e menor pressão de injeção para a mistura com menores valores de viscosidade (mistura 000).

7.4 Remoção do Ligante e Sinterização

O sucesso no processo de sinterização está intimamente ligado à eficácia do processo de remoção do ligante. Qualquer resíduo de ligante no componente após a etapa de remoção do mesmo, provoca a difusão do carbono residual na matriz de ferro, alterando sua composição química.

A etapa de remoção química descrita no item 6.4.1, não apresentou dificuldades. A finalidade dessa etapa química é a de permitir tempos menores durante a segunda etapa de remoção do ligante, a chamada etapa térmica. Caso a etapa de remoção química efetivamente não ocorra, durante a remoção térmica os componentes apresentarão problemas tais como bolhas, trincas e alteração geométrica. Assim, um parâmetro adequado para avaliar se o ciclo de remoção química está adequado com a etapa térmica, é a não ocorrência dos problemas anteriormente citados. Nos testes realizados todos os componentes estudados sofreram o mesmo ciclo de remoção química (1 hora em atmosfera de hexano e 3 horas em banho de hexano, sempre a 45 °C), sem apresentar problema algum.

Na etapa de remoção térmica, é necessário que todo o ligante ainda existente na amostra saia por degradação térmica e que uma pré-sinterização ocorra para fornecer ao componente uma certa resistência à marrom. Assim, qualquer ligante residual seria denunciado pela presença de carbono nas amostras sinterizadas, já que trabalhava-se com pó de Ferro muito pobre em carbono (conforme Tabela 5.4). Ensaios de dilatométrica foram executados nas amostras após a sinterização para avaliar o ciclo de remoção térmica. Como o ferro apresenta uma alotropia a uma temperatura bem definida, 912 °C, provocando contração do material, isto é facilmente detectável no ensaio de dilatométrica. Qualquer teor de carbono mais relevante, alteraria a temperatura de contração alotrópica do material para menos. Desta maneira, definiu-se o ciclo mais adequado de remoção, conforme descrito na Figura 6.6. Todos os componentes analisados foram sinterizados conforme esse ciclo, sem apresentar problemas durante e após a sinterização.

7.5 Densidade Final dos Componentes Sinterizados

7.5.1 Densidade das Amostras com Pós Esféricos

Na Tabela 7.7 são mostrados os valores de densidade para as diversas misturas injetadas, assim como a densidade batida e área superficial. de cada mistura.

Tabela 7.7 - Densidade final dos componentes com pós esféricos sinterizados.

Amostra	Densidade Final [g/cm ³]	Densidade Batida [g/cm ³]	Área de superfície específica do pó [m ² /g]
280	6,86 ± 0,05	3,75	15,06
181	6,60 ± 0,02	3,82	16,43
244	5,89 ± 0,17	4,37	13,78
208	5,35 ± 0,02	4,15	12,49
541	5,23 ± 0,10	5,02	9,67
325	5,17 ± 0,18	4,75	11,76

Nas Figuras 7.23 e 7.24 pode-se analisar a evolução da densidade do componente sinterizado em função da densidade batida do pó e da área específica do pó respectivamente.

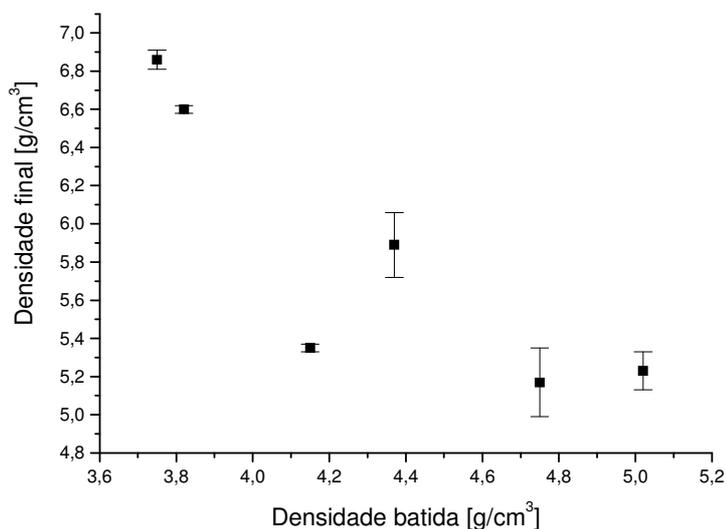


Figura 7.23 - Densidade das amostras sinterizadas em função da densidade batida do pó.

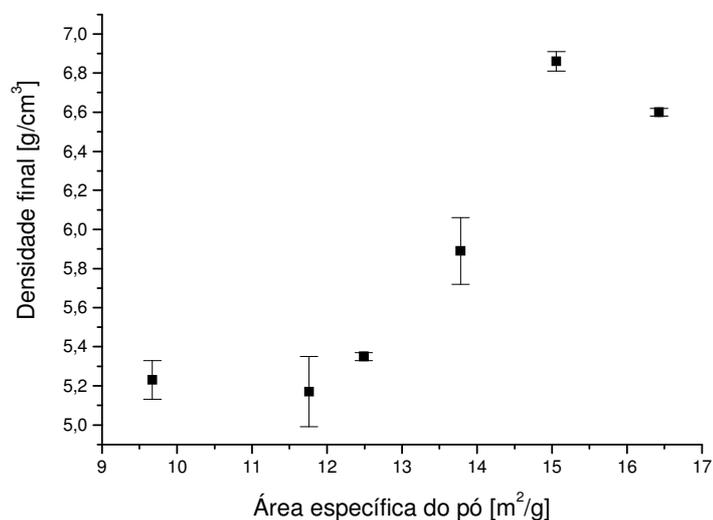


Figura 7.24 - Densidade das amostras sinterizadas em função da área superficial do pó.

O que se percebe analisando as Figuras 7.23 e 7.24 é que ao maximizar a área superficial da mistura de pós a ser injetada, há um aumento na densidade do componente sinterizado, o oposto ocorrendo com o aumento da densidade batida do pó, ou seja, do nível de empacotamento. Quanto pior o empacotamento da misturas de pó, maior será a densidade do componente sinterizado. Isto é natural porque na medida em que é aumentada a área superficial do pó, sua densidade batida diminui, ou seja, na medida em que se tenha uma predominância de pós com diâmetro menor (o que eleva a área específica do pó) o empacotamento da mistura diminui, porém eleva-se a área superficial total da mistura. Sendo a diminuição da área superficial a principal energia de ativação do processo de sinterização, é natural a obtenção desses resultados. Sinterizando misturas como a 280, com uma grande quantidade de pós finos (80 %) porém com a presença de 20 % de pós grosseiros, consegue-se valores de densidade maiores que misturas com a mesma quantidade de pó grosseiro, porém substituindo o pó fino pelo pó de tamanho médio. É fácil perceber que a vantagem em se agregar pós mais grosseiros nas misturas de pós para injetar só ocorre se não houver uma perda nos valores de área específica da mistura de pó. Aliando isso ao fato de que o comportamento reológico dessas misturas não é alterado pela variação da área superficial do pó a ser injetado, deve-se buscar uma composição de pós que alie baixo custo (característica de pós mais grosseiros) e alta área superficial (característica de pós mais finos).

7.5.2 Densidade das amostras com pós deformados

Os resultados de densidade obtidos nas amostras sinterizadas com pó deformado são mostrados na Tabela 7.8.

Tabela 7.8 - Densidade após a sinterização das amostras obtidas utilizando pó deformado.

Amostra	Densidade da amostra após a sinterização [g/cm³]
000	7,25 ± 0,00
012	6,82 ± 0,05
021	6,84 ± 0,02
101	6,11 ± 0,01
110	6,28 ± 0,05
122	6,20 ± 0,18
202	5,41 ± 0,01
211	5,52 ± 0,05
220	5,76 ± 0,02

Fazendo a análise estatística dos dados obtidos e levando em consideração uma confiabilidade de 95 %, pode-se concluir que o fator de maior influência na densidade final do componente é a densidade batida (empacotamento) do pó seguido pela interação das variáveis estudadas, seguida então pelo nível de deformação empregado no pó. A quantidade de pó deformado nos teores adicionados nas misturas (até 30 %), não se mostrou um fator relevante, não influenciando de forma efetiva a densidade do componente sinterizado. Quanto menor a densidade batida, maior o valor da densidade obtida. Na Figura 7.25 é possível avaliar a influência da densidade batida do pó na densidade do componente sinterizado para os diferentes níveis de deformação do pó.

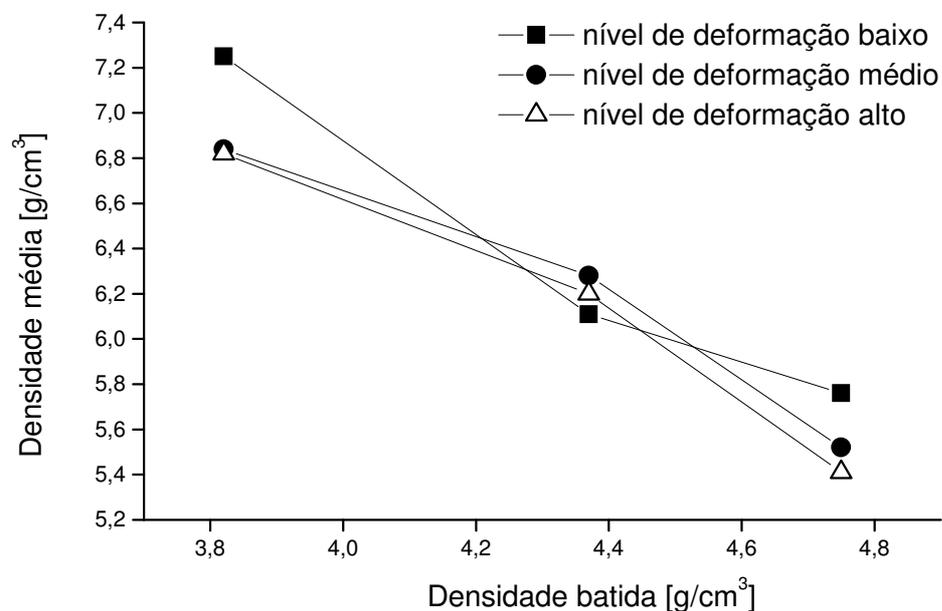


Figura 7.25 - Variação da densidade do componente sinterizado em função da densidade batida do pó para vários níveis de deformação do pó.

Nas misturas estudadas, as que apresentam piores valores de empacotamento têm uma grande fração volumétrica do pó com granulação mais fina. Logo, as misturas com menores valores de empacotamento apresentam uma maior relação de área superficial em função do volume ou peso de pó. Esse aumento da área superficial é que vai proporcionar uma melhor sinterabilidade dessas misturas, originando valores de densidade mais altos. Assim, não é a diminuição do empacotamento do pó, mas o aumento da área superficial que irá provocar esse aumento na densidade final dos componentes. As misturas com maiores valores de densidade (000, 012, 021) apresentam em sua composição cerca de 80 % em volume de pó com granulação fina, enquanto que as misturas com os menores valores de densidade (202, 211, 220) apresentam

em sua composição cerca 30 % do pó grosseiro, 50 % do pó com granulação média e apenas 20 % em volume do pó com granulação mais fina.

Quando analisa-se a influência do nível de deformação proposto ao pó, outro fator concorrente passa a influenciar a densidade das amostras sinterizadas. Apesar desse fator também aumentar a área superficial específica do pó, ele irá diminuir o empacotamento do pó, piorando a sinterabilidade das misturas de pó. Ao analisar-se a Figura 7.26, percebe-se que quando é utilizada a mesma mistura de pós, mantendo-se fixo o nível de densidade batida da mistura (empacotamento), e alterando a geometria desse pó deformando-o, o aumento da área superficial que isso provoca não é suficiente para contrabalançar a diminuição no empacotamento do pó. As distâncias entre os pós se tornam maiores e, mesmo tendo a área superficial aumentada pela deformação, isso não se mostra compensatório.

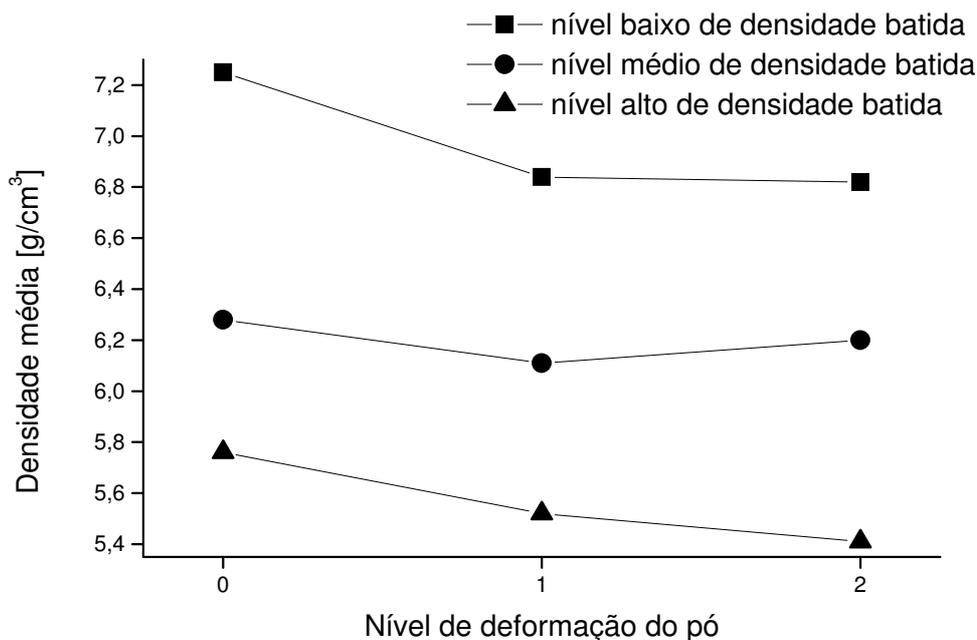


Figura 7.26 - Variação da densidade do componente sinterizado em função do nível de deformação do pó para vários níveis de densidade batida do pó.

Ao fazer uso de pós não-esféricos, quanto menor for a irregularidade desses pós melhores serão os resultados em termos de densidade. Mesmo para misturas com uma grande fração de finos, quanto menor sua deformação maiores serão os resultados de densidade do sinterizado, conforme observado na Figura 7.25.

CONCLUSÕES

O escopo deste trabalho é a análise do comportamento da viscosidade para misturas utilizadas no processo de Moldagem de Pós por Injeção (MPI) em função de variáveis do pó utilizado. Desta forma, manteve-se constante ao longo do trabalho a composição do sistema de ligante variando-se alguns parâmetros do pó. Buscou-se primeiramente analisar a influência da distribuição granulométrica do pó na viscosidade. Utilizou-se misturas de 3 diferentes pós comerciais, e analisou-se parâmetros como a densidade batida e a área superficial das misturas de pó estudadas. Em seguida analisou-se a influência da geometria do pó. Pós deformados por moagem foram utilizados para simular pós irregulares comerciais. Um delineamento fatorial foi proposto para analisar três parâmetros: quantidade de pó deformado utilizado, nível de deformação do pó utilizado, e distribuição granulométrica do pó. Foi analisada, ainda, a influência de todos os fatores estudados nas demais etapas do processo de MPI. A seguir, as principais conclusões do trabalho são descritas.

8.1 Quanto ao Sistema de Ligante

Os estudos nesse sentido se fizeram com o objetivo de definir a quantidade dos componentes a serem utilizados no sistema de ligante a ser trabalhado e analisar qualitativamente a influência de cada um dos componentes. As principais conclusões obtidas foram:

- Medições de torque se mostram efetivas para a análise qualitativa da viscosidade de sistemas de ligantes utilizados na moldagem de pós por injeção, sendo uma boa aproximação para a definição de componentes e seus níveis para um sistema de ligante.
- A parafina se apresenta como um bom redutor da viscosidade para sistemas carregados com cargas metálicas, auxiliando sistemas carregados a apresentar viscosidades adequadas para serem injetados.

Referências Bibliográficas

- O EVA não influencia e não contribui na diminuição da viscosidade para sistemas carregados ou não, mas é importante para aumento da elasticidade e estabilidade dimensional do componente injetado.

8.2 Quanto à Viscosidade de Sistemas Carregados com Pós Esféricos

Foram analisados o comportamento das misturas ligante-pó para diversas frações volumétricas de pó esférico e diversas distribuições de tamanho de pó esférico, atendo-se à influência dessas variáveis na viscosidade. Disso pode-se concluir que:

- À medida em que a fração volumétrica de pó na mistura aumenta, há uma alteração no índice de fluidez das misturas.

- Para qualquer distribuição de tamanho de partícula estudado, o aumento da viscosidade se dá de forma semelhante com o aumento da fração volumétrica de pó .

- Para qualquer distribuição de tamanho de partícula estudado, não há qualquer alteração significativa nas medidas de viscosidade, desde que a fração volumétrica permaneça constante.

- O aumento da área de contato entre partícula e ligante, mantendo-se constante o volume de partícula, não acarreta um aumento na viscosidade.

- O nível de viscosidade obtido independe da distribuição de tamanho do pó, mas depende da fração volumétrica de pó agregado, mantendo-se esse comportamento para toda a faixa de taxa de cisalhamento estudada.

8.3 Quanto à viscosidade de sistemas carregados com pós não-esféricos

Buscou-se, através de um delineamento fatorial fracionado, entender a influência da geometria do pó na viscosidade. Desta forma pode-se concluir que:

- A influência da geometria do pó se mostra muito mais relevante para baixas taxas de cisalhamento (abaixo de 100 s^{-1}) do que para taxas de cisalhamento elevadas (em torno de 10.000 s^{-1}).

- Para taxas cisalhantes até 1000 s^{-1} , pode-se dizer que:

- Entre os fatores analisados, a influência sobre a viscosidade é preponderante para o nível de deformação do pó, seguido pela densidade batida do pó, por terceiro se mostra a interação que ocorre entre os três fatores, e por quarto, influenciando de forma menos efetiva, a fração volumétrica de pó deformado.

- Quanto maior o nível de deformação, quanto mais distante da geometria esférica o pó estiver, maior será a sua contribuição para elevação dos níveis de viscosidade para uma mesma taxa cisalhante.

- Quanto menor for o empacotamento da distribuição de pós, maiores serão os valores de viscosidade para uma dada taxa cisalhante.

- Até o valor máximo estudado, 30 %, a quantidade de pó deformado adicionado pouco influencia na medida de viscosidade.

- Para taxas cisalhantes de 8000 s^{-1} , pode-se dizer que:

- O parâmetro mais influente é o nível de deformação empregado no pó a ser agregado na mistura; o fator densidade batida não é relevante, não influenciando os valores de viscosidade. Como segundo fator influente está a interação dos 3 fatores analisados e, por terceiro e último, está a fração volumétrica de pó agregado.

- Para minimizar a alteração do nível de viscosidade a uma mesma taxa de cisalhamento empregando-se pós deformados, o melhor é utilizar pós pouco deformados, o que possibilita um maior volume de pó deformado agregado.

8.4 Quanto à densidade dos componentes sinterizados

Foi analisado os valores de densidade obtidos em função do tipo de pó utilizado, tanto para pós esféricos, como para pós não-esféricos.

- Utilizando-se pós esféricos pode-se concluir que:

- ao maximizar a área superficial da mistura de pós a ser injetada, há um aumento na densidade do componente sinterizado, qualquer que seja a distribuição granulométrica de pó utilizada.

- há vantagem em se agregar pós mais grosseiros nas misturas de pós para injetar desde que não haja perda nos valores de área específica da mistura de pó.

- Utilizando-se pós deformados, pode-se concluir que:

- o fator de maior influência na densidade final do componente é o empacotamento (densidade batida) do pó seguido pela interação das variáveis estudadas, seguido então pelo nível de deformação empregado no pó.
- a quantidade de pó deformado, nos teores adicionados nas misturas (até 30%), não se mostrou um fator relevante, não influenciando de forma efetiva a densidade do componente sinterizado.
- não é a diminuição do valor de densidade batida, mas o aumento da área superficial que decorre desta diminuição que provoca o aumento na densidade final dos componentes.
- ao utilizar pós não-esféricos, quanto menor for a irregularidade desses pós, melhores serão os resultados em termos de densidade.

Referências Bibliográficas

- AGARWALA,M.K., PATTERSON,B.R. Rheological behaviour of powder injection molding model slurries. *Journal of Rheology*, v.36, n.2, p.319-334, 1992.
- ACKERMAN,N.L., SHE,H.T. Rheological characteristics of solid-liquid mixtures. *AIChE Journal*, v.25, n.2, 327-331, 1979.
- BAGLEY,E.B. *Journal of Appl. Phys.*, v.28, p.624, 1957.
- BRETAS,R.E.S., D'AVILA,M.A. *Reologia de polímeros fundidos*. 1. Ed., UdUFSCar, 2000.
- CHONG,J.S., CHRISTIANSEN,E.B., BAER,A.D. Rheology of concentrated suspension. *Journal os Applied Polymer Science*, v.15, p.2007-2021, 1971.
- CHUNG,C.I., RHEE,B.O., CAO,M.Y., LIU,C.X. Requirements of binder for powder injection molding. *Advances in Powder Metallurgy*, v.3, 1989.
- CORNWALL,R. Conferência proferida no 2000 *International Conference on Powder Metallurgy and Particulate Materials*, Nova York, 2000.
- DABAK,T. YUCEL,O. Modeling of the concentration and particle size distribution effects on the rheology on highly concentrated suspensions. *Powder Technology*, v.52, p. 193-206, 1987.
- DEALY,J.M. *Rheometers for molten plastics*. 1.ed. New York : Van Nostrand Reinhold Company, 1982.

- EDRISINGHE,M.J., EVANS,J.R.G., Rheology of ceramic injection moulding formulation. *Br. Ceram. Trans. J.*, v.86, p. 18-22, 1987.
- EINSTEIN,A. *Ann. Phys.*, v.19, p.289, 1906.
- EINSTEIN,A. *Ann. Phys.*, v.34, p.591, 1911.
- ERICKSON,A.R., AMAYA,H.E. Recent development in injection molding of p/m parts. In: International Conference – Materials by Powder Technology (1993: Dresden). Anais. Dresden : Oberusel, p.145-155, 1993.
- EPMA. European Powder Metallurgy Association. Home-page. Disponível em <http://www.epma.com>. Acessado em julho de 2001.
- FARRIS,R.J. Prediction of the viscosity of multimodal suspensions from unimodal viscosity data. *Transaction of the Society of Rheology*, v.12, n.2, p.281-301, 1968.
- GERMAN,R.M. *Particle packing characteristics*. 1 ed. Princeton : Metal Powder Industries Federation, 1989.
- _____. *Powder Injection Molding*. 1 ed. Princeton : Metal Powder Industries Federation, 1990.
- _____. *Technological barriers and opportunities in powder injection molding*. Powder Metallurgy International, v.25, n.4, p.165-169, 1993.
- _____, CORNWALL,R.G. Worldwide market and technology for powder injection molding. *The International Journal of Powder Metallurgy*, v.33, n.4, 1997.
- _____, BOSE,A. *Injection Molding of Metals and Ceramics*. 1 ed. Princeton : Metal Powder Industries Federation, 1997.
- _____. Conferência proferida no 2000 *International Conference on Powder Metallurgy and Particulate Materials*, Nova York, 2000.

- GUMMESON,P.U. The metal injection molding opportunity – a critical view. *The International Journal os Powder Metallurgy*, v.25, n.3, p.207-216, 1989.
- HAAKE GmbH. Polylab System: Torque rheometer, extruders, mixers. Catálogo. Karlsruhe : 1996.
- HARTWIG,T., VELTL,G., PETZOLDT,F. KUNZE,H. SCHOLL,R. KIEBACK,B. Powders for injection moulding. *Journal of the European Ceramic Society*, v.18, p.1211-1216, 1998.
- HSU,K.C., TSAI,P.C., A statistical analysis of the effect of a mixture component on the rheology of alumina feedstock. *Metallurgical and Materials Transactions B*, v.27B, p.399-408, 1996.
- JUSTINO,J.G., RESENDE,L.M., FREDEL,M.C., WENDHAUSEN,P.A.P., CUNHA NETO,J.A., RISTOW,W., KLEIN,A.N., Powder injection molding: a comparison of two debiding procedures based on solvent extraction. In: *Avanced Powder Technology*, ed. L. Salgado e F. Ambrozio Filho, Trans Tech Publication, 1999.
- KULKARNI,K.M. A study of MIM feedstocks with powders of different particles sizes. *Advances in Powder Metallurgy*, 1990, v.3.
- KWON,T.H., AHN,S.Y. Characterization of slip of powder/binder mixtures and its effects in PIM filling process analysis. Powder Metallurgy World Congress (PM'94). Anais. Paris : Editions de Physique, 1994.
- LATERI,B. BURLET,H. POITOU,A., CAMPION,I. Rheological behaviour of a polymer-ceramic blend used for injection molding. *Journal of Materials Science*, v.31, p.1751-1760, 1996.
- LEWIS,T.B., NIELSEN,L.E. Viscosity of dispersed and aggregated suspensions of spheres. *Transaction of the Society of Rheology*. v.12, n.3, p.421-443, 1968.

- MACOSKO,C.W. *Rheology: principles, measurements and applications*. 1 ed. [S.L.] : VCH Publishers Inc., 1994.
- MANRICH,S. PESSAN,L.A. Reologia: conceitos básicos. Apostila didática. São Carlos. Gráfica da UFSCar, 1987.
- METZNER,A.B. Rheology of suspensions in polymeric liquids. *Journal of Rheology*, v.29, n.6, p.739-775, 1985.
- MONTGOMERY,D.C. *Design and analysis of experiments*, 2 ed., New York, John Wiley and Sons, 1984.
- MOONEY,M. The viscosity of a concentrated suspension of spherical particles. *Journal of Colloid Science*, v.6, 1951.
- NAJMI,L.A., LEE,D. Application of mold filling simulation to powder injection molding. *The International Journal of Powder Metallurgy*, v.30, n.2, p.162-170, 1994.
- PARKINSON,C. MATSUMOTO,S. SHERMAN,P. The influence of particle size distribution on the apparent viscosity of non-newtonian dispersed systems. *Journal os Colloid and Interface Science*, v.33, p.150-160, 1970.
- RAMAN,R. SLIKE III,W., GERMAN,R.M. Experimental evaluation of the mixing process for the preparation of feedstock for powder injection molding. *Ceramic Enginnering Science Procedure*, v.14, n.11-12, p.166-186, 1993.
- RESENDE,L.M., BÖHMER,C.H., KLEIN,A.N. PRATA,A.T. Influência de aditivos na viscosidade de uma mistura para moldagem de pós por injeção (MPI), Congresso Brasileiro de Engenharia Mecânica – COBEM – Anais, 1999.
- RESENDE,L.M., KLEIN,A.N. PRATA,A.T. Rheological analysis base don powder tap density for powder injection molding mixtures. *Advances in powder Metallurgy and Particulate Materials*, part 4, MPIF, 2000.

- RESENDE,L.M., KLEIN,A.N. PRATA,A.T. Rheological properties of granulometric mixtures for powder injection molding. *Key Engineering Materials*, v. 189-191, p.598-603, 2001.
- ROSNER,M.J., ZHENG,X. KOJIMA,M. et al. A note on the rheology of powder injection molding compounds. In: Powder Injection Molding Symposium (1992: San Francisco). Anais. New Jersey : Metal Powder Industries Federation, p.451-470, 1992.
- SCHRAMM,G. Computerized extruder capillary rheometer tests and their evaluation. Publicado por Haake GmbH, 1997.
- TADMOR,Z., GOGOS,C.G. *Principles of Polymer Processing*. 1 ed. New York : Wiley-Interscience Publication, 1993.
- WALDRON,M.B., DANIELL,B.L. *Sintering*. 1 ed. London : Heydenand Sons Ltd., 1978.
- WENDHAUSEN, P.A.P, FREDEL,M.C., JUSTINO,J.G., RESENDE,L.M., NASCIMENTO,R.M., KLEIN,A.N. Comparision of two debiding procedures based on solvent extraction. *Powder Metallurgy World Congress*, Anais, v.5, p.387-392, 1998.
- WHITE,D.G. P/M in North America. *International Journal of Powder Metallurgy*, v.32, n.3, p.221-228, 1996.
- _____. Conferência proferida no 2000 *International Conference on Powder Metallurgy and Particulate Materials*, Nova York, 2000.
- WRIGHT,M. HUGHES,L.J., GRESSEL,S.H. Rheological characterization of feedstocks for metal injection mmolding. *Journal of Materials Engineering and Performace*, v.3, n.2, p.301-306, 1994.
- YILMAZER,U. KALYON,D.M. Slip effects in capillary and parallel disk torsional flows of highly filled suspensions. *Journal of Rheology*, v.33, n.8, p.1197-1212, 1989.

ZHANG,T. EVANS,J.R.G. Predicting the viscosity of ceramic injection molding suspensions.
Journal of the European Ceramic Society, v.5, p.165-172, 1989.

Referências Bibliográficas