

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS, METALÚRGICA E
DE MATERIAIS – PPGE3M

CAMILA FERREIRA ESCOBAR

**LIGANTE *ECOFRIENDLY* À BASE DE BORRACHA NATURAL PARA O PROCESSO
DE MOLDAGEM POR INJEÇÃO DE PÓ DE FERRO**

Porto Alegre

2017

CAMILA FERREIRA ESCOBAR

**LIGANTE *ECOFRIENDLY* À BASE DE BORRACHA NATURAL PARA O PROCESSO
DE MOLDAGEM POR INJEÇÃO DE PÓ DE FERRO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para obtenção do grau de Doutor em Engenharia.

Orientador: Prof. Dr. Luis Alberto Loureiro dos Santos.

Porto Alegre

2017

Dedico este trabalho ao meu amado companheiro Gilberto Cavaleiro Vieira pelo apoio, compreensão e dedicação em todos os momentos.

AGRADECIMENTOS

Ao meu companheiro de vida Gilberto Cavalheiro Vieira pelo apoio, paciência e luta neste caminho. Aos meus pais e familiares pelo apoio, suporte e compreensão, pessoas muito especiais a quem dedico meu carinho e amor.

Ao Orientador Prof. Luis Alberto dos Santos pelos ensinamentos, amizade e confiança durante a minha jornada acadêmica. A Profa. Vânia Caldas Sousa pelo apoio, amizade e incentivo.

Aos amigos que estiveram ao meu lado proporcionando momentos alegres de descontração e que me apoiaram nos momentos mais estressantes, dentre eles a Lara Elena Gomes, Claudia Pinto Machado e Adriana Dess Essarts Trinidad.

Aos colegas e amigos do Labiomat pela ajuda e companheirismo desde que iniciei as atividades no laboratório.

Aos laboratórios LdSM ((Lab. de Design e Seleção de Materiais) e LdTM (Lab. de transformação Mecânica) e LACER (Lab. de Cerâmica) pela cooperação nas análises realizadas neste trabalho. Aos membros destes laboratórios André Tavares, Vinicius Martins pelo auxílio nas análises de reologia e a Márcia Corrêa Machado pelo auxílio nas análises de DRX.

A Capes que proporcionou o amparo financeiro através da bolsa de doutorado e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, pela oportunidade de obter o título de Doutora.

RESUMO

O processo de moldagem de pós por injeção (MPI) é uma tecnologia relativamente recente e permite a fabricação de peças e componentes de diversos materiais, com a possibilidade de fabricar peças em larga escala. O processo MPI é composto por quatro etapas: mistura do pó com o material orgânico (ligante), moldagem por injeção, extração do ligante e sinterização. O ligante é um veículo temporário composto por polímeros e/ou ceras e sua função é possibilitar o escoamento da carga injetável para o molde durante a moldagem por injeção e após a moldagem este deve ser totalmente removido da peça. A maioria dos polímeros utilizados no ligante é oriunda do petróleo, que é uma fonte não renovável que gera sérios impactos ambientais. Neste estudo foi proposto a utilização de ligante à base de borracha natural, que além de ser proveniente de fonte renovável, confere elasticidade à peça moldada, que possibilita a fácil desmoldagem de peças com geometria complexa e pequenas espessuras. Também se analisou a substituição da parafina, que estudada em trabalhos anteriores em ligante para injeção de alumina com a borracha natural, pela cera de carnaúba na moldagem por injeção de pó de ferro metálico. Foram avaliados três ligantes à base de borracha natural e as ceras: (i) parafina, (ii) cera de carnaúba e (iii) parafina + cera de carnaúba e estudou-se o efeito da composição do ligante em cada etapa do processo MPI. Investigou-se as propriedades químicas e térmicas dos ligantes, o teor de pó admissível nas cargas injetáveis, as rotas de remoção do ligante por via térmica e solvente e as propriedades finais como retração linear, porosidade, microestrutura e resistência à flexão. As composições de ligante a base de borracha natural e cera de carnaúba proporcionaram melhores propriedades ao processo MPI. Nestas composições foi possível a moldagem por injeção de cargas injetáveis com maior teor de pó, apresentaram maior estabilidade reológica, em que a viscosidade apresentou baixa variação em relação à temperatura e maior estabilidade com o aumento do teor de pó. Além disso, foram as únicas amostras que não apresentaram defeitos durante a extração por solvente e apresentaram propriedades finais satisfatórias para o processo MPI de ferro.

Palavras-chave: Moldagem de pós por injeção (MPI), borracha natural, ligante ecofriendly, pó de ferro.

ABSTRACT

The Powder Injection Molding process (PIM) is a relatively new technology and allows the manufacturing of parts and components of various materials, with the possibility of fabricating parts in microscale. The PIM process is composed of four steps: mix the powder with the organic material (binder), injection molding, extraction of the binder and sintering. The binder is a temporary vehicle composed of polymers and/or waxes and its function is to allow the flow of the feedstock into the mold during injection molding, and after molding this should be completely removed from the sample. Most of the polymers used in the binder are derived from petroleum, which is a non-renewable source that generates serious environmental impacts. In this study, it was proposed the use of binder based on polymer and wax from renewable sources that reduce the environmental impact. It was analyzed the substitution of paraffin, which was studied in previous studies with natural rubber, by the carnauba wax in the injection molding of the iron carbonyl. Were evaluated three binders based on polymer and wax: (i) paraffin, (ii) carnauba wax and (iii) paraffin wax carnauba wax and we studied the binder composition effect in each step of PIM process. The chemical and thermal binder properties, the critical powder volume concentration, the solvent and thermal debinding and the sintered properties were analyzed. As results, we found that the natural rubber and carnauba wax binder have better PIM process properties. In this binder was possible an injection molding with higher powder content, showing higher rheological stability, which the viscosity was more stable under temperature and powder content variation. Furthermore, the samples with this binder shown no defects after solvent debinding and suitable sintered properties for the iron PIM process.

Keywords: Powder injection molding (PIM), natural rubber, ecofriendly binder, iron powder.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Características do processo MPI comparado a outras técnicas de fabricação [4].	21
Figura 2: Etapas do processo MPI [5].	22
Figura 3: Exemplos de peças fabricadas pelo processo MPI: a) bico injetor de diesel em aço inoxidável austenítico (AISI HK30), b) placas de aço de baixa liga (MIM 4605), c) implante ósseo dentário em alumina, d) <i>brackets</i> dentários, e) pulseira em zircônia. Adaptado: [7].	23
Figura 4: Gráfico dos materiais pesquisados em MPI [4].	24
Figura 5: Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com exemplos de partículas de formatos e tamanhos diferentes: esférica (a), esponjosa (b), pontiaguda (<i>spiky</i>) (c), angular (d)(e), poligonal (f), cilíndrica (g) e a distribuição de formato de partícula em um metal parcialmente ligado...	25
Figura 6: Fórmula estrutural dos monômeros cis e trans poli-isopreno.	29
Figura 7: Reações de vulcanização via peróxido. Adaptado de Rajan et a. [37].	30
Figura 8: a) Excesso de ligante, b) Teor crítico de pó (ϕ_c) e c) excesso de pó. Adaptado de German, e Bose [1].	32
Figura 9: Relação entre a densidade a verde e o teor crítico de pó [1].	33
Figura 10: Curva da variação do torque com o tempo para a variação de pó de nióbio até alcançar o teor crítico de pó de 61% vol. [44].	34
Figura 11: Comportamento de um fluido submetido à aplicação de tensões cisalhantes.	35
Figura 12: Classificação reológica dos fluidos.	36
Figura 13: Comportamento da Viscosidade aparente (η_a) em função da taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) dos diferentes tipos de fluidos.	37
Figura 14: Ilustração da secção de uma injetora tipo pistão. Adaptado de Crawford [50].	39
Figura 15: Secção transversal de uma injetora tipo rosca. [52].	40
Figura 16: Tempo de pré-cura (<i>scorch point</i>) da borracha natural.	41
Figura 17: Etapas da sinterização. [61].	44
Figura 18: Mecanismos de densificação e crescimento de grão durante a sinterização [62].	45
Figura 19: Mecanismos de transporte de massa.	46
Figura 20: Diagrama de causa e efeito (Ishikawa) com os fatores determinantes na densidade do material sinterizado [65].	47

Figura 21: Trinca em uma peça cerâmica após extração térmica [67].....	48
Figura 22: Bolhas geradas após a extração do ligante. Também houve distorção na peça [70]	49
Figura 23: Segregação entre o pó e o ligante na região próxima ao canal de entrada no molde a) na peça injetada e b) e na peça após sinterização [71].....	49
Figura 24: Fluxograma com as etapas do trabalho	51
Figura 25: Sistemas ligantes utilizados. Para cada sistema são analisadas três concentrações de cera e BN.....	52
Figura 26: Dimensões da amostra no formato de corpo de prova para ensaio de tração: C é o comprimento, L1 é a largura da região próxima ao canal de injeção, L2 é a largura da região distante do canal de injeção e l é a região do pescoço do corpo de prova.....	55
Figura 27: Imagens de MEV das partículas de ferro.....	57
Figura 28: Distribuição de tamanho de partícula de ferro.	58
Figura 29: DRX do pó de ferro.....	59
Figura 30: Espectros no infravermelho da borracha natural antes (BN) e após vulcanização com peróxido de dicumila (BN _{PD}).....	61
Figura 31: Possíveis estruturas formadas na vulcanização da BN por peróxido (P=cadeia polimérica) [36].....	62
Figura 32: Espectros no infravermelho da a) P e b) CC.....	63
Figura 33: Espectros no infravermelho parciais (2000-650 cm ⁻¹) dos ligantes a) BN/P, b) BN/CC e c) BN/(P+CC) no intervalo de número de onda de 2000-650 cm ⁻¹	64
Figura 34: Curvas de DSC do BN. A temperatura de transição vítrea é de -61,3 °C e a vulcanização inicia em 150 °C e apresenta temperatura máxima em 186,8 °C.....	66
Figura 35: DSC dos ligantes a) BN/P, b) BN/CC e c) BN/P+CC.....	67
Figura 36: Variação do torque com o teor de pó das cargas injetáveis a) BN/P, b) BN/CC e c) BN/P+CC. Para todas as cargas o aumento da concentração de BN causou uma brusca queda do ϕ	70
Figura 37: a) Viscosidade em função da taxa de cisalhamento e b) tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento das cargas injetáveis contendo 60% em vol. A temperatura de análise foi de 120 °C.... ..	73
Figura 38: Índice de fluidez (n) das cargas injetáveis em função da proporção de BN/Cera(s) no ligante e do tipo de ligante na carga injetável.....	76

Figura 39: Tensão inicial de escoamento em função da temperatura das cargas injetáveis contendo 60% vol. de pó com os ligantes a) BN/P, b) BN/CC e c) BN/P+CC.....	78
Figura 40: Variação da E_a com a taxa de cisalhamento das cargas injetáveis contendo os ligantes a)BN/P, b)BN/CC e c)BN/P+CC.....	80
Figura 41: a) Variação da viscosidade em função da taxa de cisalhamento e b) variação da tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento das cargas injetáveis contendo 60 e 63% vol. de pó . A temperatura de análise foi de 120 °C.....	82
Figura 42: Variação da tensão inicial de escoamento ($\tau_{0.}$) com o teor de pó na temperatura de ensaio de 120 °C.....	84
Figura 43: Relação entre E_a e o teor de pó das cargas injetáveis contendo os ligantes a) 40BN/60P, b) 40BN/60CC e c) 40BN/60(P+CC).....	85
Figura 44: Carga injetável contendo 63% vol. e ligante 67BN/33CC.....	87
Figura 45: Densidade das amostras injetadas em função do teor de pó.....	88
Figura 46: Densidade em função do teor de pó adicionado à carga com o ligante a) 50BN/50P e b) 40BN/60CC. O valor de ϕ_c para essas composições ligante foram de 61 e 63% vol. de pó, respectivamente.....	89
Figura 47: MEV das amostras injetadas com os ligantes BN/P e 60% vol de pó: 60-40BN/60P (a, b), 60-50BN/50P (c, d) e 60-67BN/33P (e, f).....	91
Figura 48: MEV das amostras injetadas com os ligantes BN/P e 63% vol de pó: 63-40BN/60P (a, b) e 63-50BN/50P (c, d).....	92
Figura 49: MEV das amostras injetadas com os ligantes BN/P e 60% vol de pó: 60-40BN/60CC (a, b), 60-50BN/50CC (c, d) e 60-67BN/33CC (e, f).....	93
Figura 50: MEV das amostras injetadas com os ligantes BN/CC e 63 e 65% vol de pó: 63-40BN/60CC (a, b), 65-40BN/60CC (c, d) e 63-50BN/50CC (e, f).....	94
Figura 51: MEV das amostras injetadas com os ligantes BN/P+CC e 60% vol. de pó: 60-40BN/60(P+CC) (a, b), 60-50BN/50(P+CC) (c, d) e 60-67BN/33(P+CC) (e, f).....	95
Figura 52: MEV das amostras injetadas com os ligantes BN/P+CC e 63% vol de pó: 63-40BN/60(P+CC) (a, b) e 63-50BN/50(P+CC) (c, d).	96
Figura 53: a) Perda de massa em função da temperatura da BN, P e CC e b) derivada das curvas de TGA	97
Figura 54: a) a) Efeito sinérgico entre os componentes do ligante BN/P na perda de massa, b) perda de massa em função da temperatura da BN, P e dos ligantes BN/P e c) derivada das curvas de perda de massa. As temperaturas em que a taxa de perda de massa é máxima para cada composição é apontada no gráfico DTG... ..	99

Figura 55: a) Efeito sinérgico entre os componentes do ligante BN/CC na perda de massa, b) perda de massa em função da temperatura da BN, CC e dos ligantes BN/CC e c) derivada das curvas de perda de massa. As temperaturas em que a taxa de perda de massa é máxima para cada composição é apontada no gráfico DTG..	101
Figura 56: a) Efeito sinérgico entre os componentes do ligante BN/P+CC na perda de massa, b) perda de massa em função da temperatura da BN, P e CC e dos ligantes BN/P+CC e c) derivada das curvas de perda de massa. As temperaturas em que a taxa de perda de massa é máxima para cada composição é apontada no gráfico DTG...	103
Figura 57: TGA das amostras injetadas contendo 60% vol. , TGA dos ligantes e massa das amostras injetadas durante a extração térmica a taxa de 0,1°C/min (gráfico superior) e as curvas DTG referente ao TGA e as curvas derivadas da massa na extração térmica das peças injetadas (gráfico inferior) das composições a) 40BN/60P, b) 50BN,50P e c) 67BN/33P.....	105
Figura 58: TGA das amostras injetadas contendo 60% vol., TGA dos ligantes e massa das amostras injetadas durante a extração térmica a taxa de 0,1°C/min (gráfico superior) e as curvas DTG referente ao TGA e as curvas derivadas da massa na extração térmica das peças injetadas (gráfico inferior) das composições a) 40BN/60CC, b) 50BN,50CC e c) 67BN/33CC.....	22
Figura 59: TGA das amostras injetadas contendo 60% vol., TGA dos ligantes e massa das amostras injetadas durante a extração térmica a taxa de 0,1°C/min (gráfico superior) e as curvas DTG referente ao TGA e as curvas derivadas da massa na extração térmica das peças injetadas (gráfico inferior) das composições a) 40BN/60(P+CC), b) 50BN,50(P+CC) e c) 67BN/33(P+CC).....	109
Figura 60: Extração em acetato de etila a 50 °C, a) descamação da superfície da amostra 60-50BN/50(P+CC) após 4h de extração, trincas superficiais nas amostras b) 60-40BN/60CC, c)63-40BN/60CC após 2h de extração e d) Superfície da amostra 60-50BN/50CC após 4h de extração por 4h.	112
Figura 61: Gráficos da massa de ligante removido em função do tempo de extração em acetato de etila a 50°C das amostras a)60-50BN/50CC e 63-50BN/50CC e b) 60-67BN/33CC.....	113
Figura 62: Imagens de MEV da amostra 60-50BN/50CC: superfície (a) e interior (c, e) da amostra injetada, superfície (b) e interior (d, f) da amostra após extração em acetato de etila por 4h.....	114
Figura 63: Imagens de MEV da amostra 63-50BN/50CC antes e após extração em acetato de etila por 4h.....	115
Figura 64: Imagens de MEV da amostra 60-67BN/33CC antes e após extração em acetato de etila por 4h.....	116

Figura 65: Amostra 60-50BN/50CC após extração por solvente e sinterização.....	117
Figura 66: a) Amostra injetada, b) após extração térmica e c) sinterizada.....	117
Figura 67: a) Posições da amostra em que foi mensurada a retração linear e a retração linear das amostras preparadas com as cargas injetáveis com 60% vol. de pó e ligante: b) BN/P , c) BN/CC e d) BN/P+CC.	11822
Figura 68: Amostra 60-40BN/60CC com distorção causada durante a sinterização..	119
Figura 69: a) Posições da amostra em que foi mensurada a retração linear e a retração linear das amostras preparadas com as cargas injetáveis com 60 e 63% vol. de pó nas composições de ligante: b) 40BN/60P, c) 50BN/50P, d) 40BN/60CC, e) 50BN/50CC, f) 40BN/60(P+CC) e g)50BN/50(P+CC).....	120
Figura 70: Relação da densidade e da retração linear em função do ligante e proporção de BN no ligante.....	121
Figura 71: Relação entre a densidade relativa e a presença de defeitos: a)BN/P, b)BN/CC e c)BN/P+CC . As imagens são da seção do corte na região L1 e L2 com ampliação de 50x.....	122
Figura 72: Densidade relativa das amostras contendo 60 e 63% vol. de pó e ligante a) BN/P, b) BN/CC e c) BN/P+CC.....	122
Figura 73: Tamanho médio dos poros das amostras: a) com 60% vol. de pó, b) com 60 e 63% vol. de pó e ligante BN/P, c) com 60 e 63% vol. de pó e ligante BN/CC e d) com 60 e 63% vol. de pó e ligante BN/P+CC.....	123
Figura 74: Área dos poros: a) com 60% vol. de pó, b) com 60 e 63% vol. de pó e ligante BN/P, c) com 60 e 63% vol. de pó e ligante BN/CC e d) com 60 e 63% vol. de pó e ligante BN/P+CC.....	124
Figura 75: Imagens de microscopia óptica das amostras injetadas com os ligantes BN/P e 60% vol de pó: 60-40BN/60P (a, b), 60-50BN/50P (c, d) e 60-67BN/33P (e, f).....	126
Figura 76: Imagens de microscopia óptica das amostras injetadas com os ligantes BN/P e 63% vol de pó: 63-40BN/60P (a, b) e 63-50BN/50P (c, d).....	127
Figura 77: Imagens de microscopia óptica das amostras injetadas com os ligantes BN/CC e 60% vol de pó: 60-40BN/60CC (a, b), 60-50BN/50CC (c, d) e 60-67BN/33CC (e, f).....	128
Figura 78: Imagens de microscopia óptica das amostras injetadas com os ligantes BN/P e 63% vol de pó: 63-40BN/60CC (a, b) e 63-50BN/50CC (c, d).....	129
Figura 79: Imagens de microscopia óptica das amostras injetadas com os ligantes BN/CC e 60% vol de pó: 60-40BN/60(P+CC) (a, b), 60-50BN/50(P+CC) (c, d, e, f) e 60-67BN/33(P+CC) (g, h).....	130

Figura 80: Imagens de microscopia óptica das amostras injetadas com os ligantes BN/P+CC e 63% vol de pó: 63-40BN/60(P+CC) (a, b) e 63-50BN/50(P+CC)- (c, d).	131
Figura 81: Microestrutura do ferro sinterizado a 1300°C pelo tempo de a) 20, b) 40 e c) 60 min. Fonte: [125].	132
Figura 82: Curvas médias de tensão-deformação das amostras sinterizadas contendo 60% vol. de pó.....	132
Figura 83: Gráficos de tensão x deformação das amostras sinterizadas com 60 e 63% vol. de pó nos ligantes a)BN/P, b) BN/CC e c)BN/P+CC.	134

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Vantagens do processo MPI em comparação a outros processos de fabricação de materiais metálicos	23
Tabela 2: Principais métodos de obtenção de pós de ferro.	26
Tabela 3: Propriedades dos componentes dos ligantes.....	51
Tabela 4: Parâmetros utilizados na moldagem por injeção das peças.....	53
Tabela 5: Distribuição de tamanho de partícula de ferro	58
Tabela 6: Distribuição da massa molecular da BN.....	59
Tabela 7: Bandas de absorção de infravermelho dos componentes do ligante.....	60
Tabela 8: Temperaturas e entalpias dos eventos térmicos dos componentes e dos ligantes.....	68
Tabela 9: Propriedades reológicas das misturas injetáveis com a variação da composição do ligante.....	74
Tabela 10: Propriedades reológicas das misturas injetáveis contendo 60 e 63% vol. de pó.....	83
Tabela 11: Obtenção de peças injetadas para cada sistema ligante com a variação do teor de pó	86
Tabela 12: Propriedades mecânicas das amostras contendo 60% vol. de pó.	133
Tabela 13: Propriedades mecânicas do ferro sinterizado	137

LISTA DE SIGLAS

AE	Ácido esteárico
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
BN	Borracha natural
BN _{PD}	Borracha natural reticulada com peróxido de dicumila
CC	Cera de carnaúba
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i>
FTIR	<i>Fourier-transform infrared spectroscopy</i>
HDPE	Polietileno de alta massa molecular
IPD	Índice de poli-dispersividade
LDPE	Polietileno de baixa massa molecular
MPI	Moldagem de pós por injeção
P	Parafina
PEG	Polietilenoglicol
PD	Peróxido de dicumila
PP	Polipropileno
RL	Retração linear
TGA	<i>Thermogravimetric Analysis</i>

LISTA DE SÍMBOLOS

Φ	Teor de pó
ϕ_c	Teor crítico de pó
γ	Taxa de cisalhamento
η	Viscosidade
η_a	Viscosidade aparente
τ_0	Tensão de escoamento inicial
τ	Tensão de escoamento
A	Área
C_0	Comprimento da amostra injetada
C_f	Comprimento da amostra sinterizada
l	Largura da região do pescoço do corpo de prova
L1	Largura da região próxima ao canal de injeção
L2	Largura da região distante ao canal de injeção
M_n	Massa molecular numérica média
M_w	Massa molecular mássica média
F	Força
Pa	Pascal
T_g	Temperatura de transição vítrea
T_m	Temperatura de fusão
T_{s-s}	Temperatura de transição de fase cristalina

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	4
RESUMO	5
ABSTRACT	6
LISTA DE FIGURAS	7
LISTA DE TABELAS	13
LISTA DE SIGLAS	14
LISTA DE SÍMBOLOS	15
1. INTRODUÇÃO	18
2. REVISÃO DA LITERATURA	21
2.1 Moldagem por injeção de pós (MPI).....	21
2.2 Pós metálicos usados no processo MPI.....	24
2.3 Ligantes (<i>Binder</i>) usados no processo MPI.....	26
2.3.1 Borracha natural	28
2.3.2 Ceras de carnaúba e parafina.....	30
2.4 Carga injetável (<i>feedstock</i>): Preparação e propriedades.....	31
2.5 Reologia das cargas injetáveis.....	34
2.5.1 Reologia de suspensões.....	38
2.6 Moldagem por injeção	39
2.7 Extração do ligante	41
2.8 Sinterização.....	44
2.9 Defeitos	47
3. MATERIAIS E MÉTODOS	50
3.1 Matéria-prima	50
3.1.1 Características do pó	50
3.1.2 Características dos componentes dos ligantes (<i>binder</i>)	50
3.2 Metodologia Experimental	51
3.2.1 Cargas injetáveis (<i>feedstock</i>)	52
3.2.2 Moldagem por injeção.....	53
3.2.3 Extração do ligante	53
3.2.4 Sinterização	54
3.2.5 Caracterizações	54
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
4.1 Propriedades do pó de ferro	57
4.2 Propriedades dos ligantes.....	59

<i>Distribuição e massa molecular da BN</i>	59
<i>FT-IR</i>	60
<i>DSC</i>	65
4.3 Propriedades das cargas injetáveis.....	69
<i>Teor crítico de pó (ϕ_c)</i>	69
<i>Reologia das cargas injetáveis</i>	72
4.4 Moldagem por injeção	85
4.5 Extração do ligante	96
<i>Comportamento térmico dos ligantes</i>	96
<i>Extração térmica do ligante nas amostras injetadas</i>	104
<i>Extração por solvente</i>	111
4.6 Propriedades finais.....	117
5. CONCLUSÕES.....	138
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	140
REFERÊNCIAS	141

1. INTRODUÇÃO

A técnica de moldagem de pós metálicos por injeção (MPI) é uma subdivisão do processo de fabricação de metalurgia do pó. A primeira aplicação do processo foi na década de 1920 na fabricação de velas de ignição em material cerâmico, entretanto somente a partir do ano de 1979 o processo se difundiu nas indústrias com a fabricação de peças e componentes metálicas [1].

O processo MPI consiste em obter peças e componentes através da moldagem por injeção de uma mistura contendo uma combinação de pós inorgânicos ou metálicos com adição de pequenos percentuais de materiais orgânicos, conhecido como ligante, e é composto por polímeros, ceras e aditivos. Esta mistura é posteriormente injetada em uma injetora convencional de polímeros e, após a moldagem da peça, o ligante é totalmente removido e por último a peça é sinterizada. Esta técnica apresenta vantagens em relação ao processo de metalurgia do pó convencional, como a fabricação de peças com formato complexo e mais densas. A sua aplicação é destinada à manufatura de peças com pequenas dimensões.

A seleção da composição do ligante utilizado no processo MPI é crucial para obter peças com boas propriedades finais. Apesar de ser um veículo temporário, ele tem grande relevância nas propriedades finais da peça. Fatores como a interação dos seus componentes entre si e com as partículas do pó, fluidez e estabilidade química e térmica devem ser avaliados na seleção do ligante.

Outro quesito importante é a fonte da matéria prima utilizada na composição do ligante. Atualmente ligantes à base de polímeros oriundos do petróleo são majoritariamente utilizados. O inconveniente de utilizar estes materiais é que são provenientes de recursos naturais não renováveis. A substituição destes por materiais de fontes que causem menor impacto ambiental tem sido estudada na última década, com o uso de ceras vegetais e amidos, entretanto ainda de forma incipiente. O foco dos estudos se baseia mais no uso de solventes não tóxicos, como a água, como meio de extração de componentes do ligante, o que é uma grande vantagem na questão de geração de resíduos.

Este estudo propõe à utilização de ligante a base de borracha natural, que é obtida a partir da seiva leitosa (látex) da árvore *Hevea brasiliensis* (seringueira), que é um componente do ligante para o processo MPI de pós metálicos. Em nossos estudos

anteriores a borracha natural apresentou boas propriedades na moldagem por injeção da alumina [2,3]. Utilizou-se a parafina como combinação à borracha natural. Também é proposta a substituição parcial ou total da parafina pela cera de carnaúba, que é uma cera vegetal e já utilizada no processo MPI. Portanto é pretendido obter um ligante totalmente ou quase totalmente composto por componentes provenientes de fontes renováveis.

O uso de um ligante *ecofriendly* desenvolvido no presente trabalho apresenta uma alternativa para o uso de produtos derivados de produtos petroquímicos que trazem impactos ambientais significativos. O estudo do ligante a base de borracha natural traz uma visão de sustentabilidade ao processo MPI, em que a origem das matérias-primas é considerada na seleção do ligante. Além disso, à borracha natural confere características únicas quando comparada a outros polímeros utilizados na composição do ligante, como elasticidade à peça injetada. Isto possibilita a desmoldagem de peças com geometria complexa e de pequena espessura sem danificá-lá.

Este ligante proposto para o processo MPI pode ser considerado um avanço por (i) não ter sido estudado anteriormente, (ii) a matéria prima utilizada provém de fontes naturais a partir de recursos renováveis, substituindo o uso de matérias-primas derivadas de petróleo e (iii) confere características adicionais para processo MPI em relação aos ligantes convencionais.

Objetivo geral

O objetivo desta tese foi analisar a viabilidade do sistema ligante à base de borracha natural para o processo de moldagem de pós por injeção (MPI) de pó de ferro e a substituição da parafina pela cera de carnaúba.

Objetivos específicos

Procurou-se atingir este objetivo através do estudo da:

(i) Determinação da(s) composição(ões) entre ceras e borracha natural adequadas para o processo MPI;

(II) avaliar o teor de pó de ferro para cada sistema ligante e o seu reflexo nas propriedades das cargas injetáveis;

(III) avaliar o método de extração do ligante com base nas propriedades químicas e térmicas dos seus componentes;

(IV) analisar as propriedades finais das amostras sinterizadas.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Moldagem por injeção de pós (MPI)

O processo de fabricação de moldagem de pós por injeção (MPI) é uma técnica de fabricação de peças contendo geometria complexa com pequenas dimensões e espessura. O processo possui alta produtividade, com a capacidade de fabricação um grande volume de peças em pouco tempo e, além disso, não requer processos paralelos de acabamento, conforme é apresentado na Figura 1. O processo consiste em obter peças sinterizadas metálicas (Moldagem por injeção de pós metálicos) cerâmicas (moldagem por injeção de pós cerâmicos), de materiais intermetálicos e compósitos através da técnica de fabricação amplamente utilizada para polímeros de moldagem por injeção.

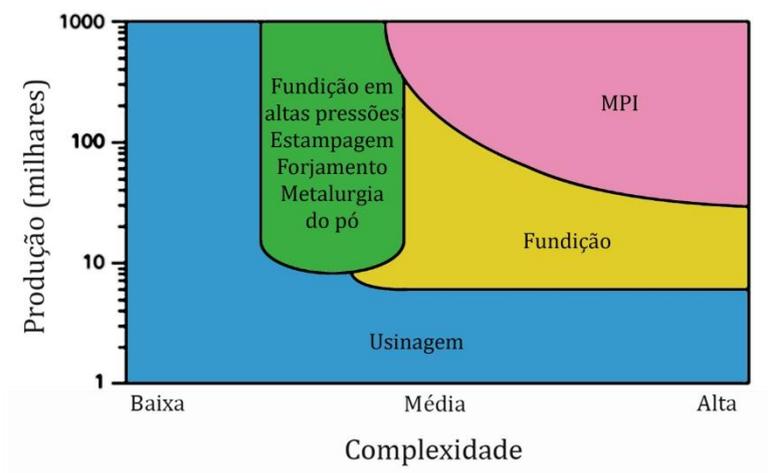


Figura 1: Características do processo MPI comparado a outras técnicas de fabricação [4]

Inicialmente mistura-se o pó metálico ou cerâmico com o ligante, que é o conjunto de materiais adicionados que proporcionam as características adequadas para a moldagem por injeção. O ligante é composto por polímeros, ceras, surfactantes e pode opcionalmente conter aditivo. A mistura composta pelo pó e ligante é chamada de carga injetável, após homogeneização da carga injetável é injetada as peças em uma injetora convencional. A peça neste estágio é chamada de peça à verde. Na etapa seguinte é realizada a extração do ligante, em que o ligante é quase ou totalmente removido. A peça após esta etapa é chamada de peça marrom. Por último é realizada a sinterização da peça marrom. No fluxograma da Figura 2 está ilustrada a ordem de cada uma das etapas do processo MPI.

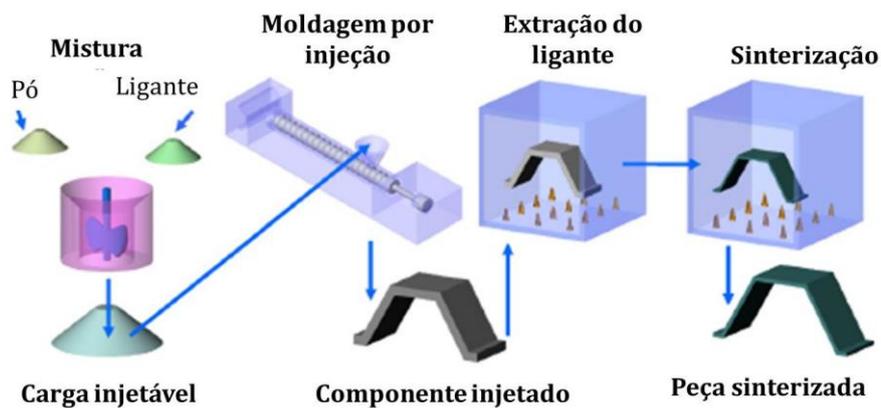


Figura 2: Etapas do processo MPI [4].

No processo MPI há grande retração nas peças durante a etapa de sinterização. É estimado que a retração linear em torno de 10-30% [5]. Esta retração ocorre devido à formação de poros na etapa de extração do ligante. Durante a sinterização estes poros tendem a reduzir e/ou sumirem da microestrutura do material. O grau de retração durante a sinterização do material depende de diversos fatores, como tamanho e formato de partícula, distribuição de tamanho de partícula, concentração ou teor de pó na carga injetável, remoção do ligante e parâmetros de sinterização.

O processo MPI é comumente aplicado na fabricação de produtos metálicos e cerâmicos utilizados em diversos segmentos industriais, tais como componentes automotivos, ferramentas industriais, peças integrantes de discos rígidos de computadores, ferramentas de corte, componentes para armas, peças resistentes a altas temperaturas, como partes de turbinas automotivas, termopares, sensores, partes de óculos e relógios, instrumentos biomédicos, *brackets* ortodônticos entre outros [1]. Alguns destes exemplos são apresentados na Figura 3.

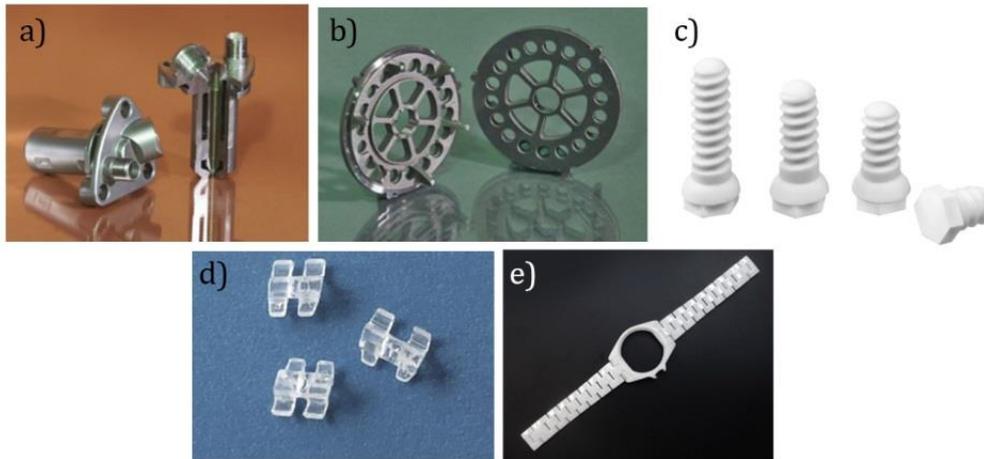


Figura 3: Exemplos de peças fabricadas pelo processo MPI: a) bico injetor de diesel em aço inoxidável austenítico (AISI HK30), b) placas de aço de baixa liga (MIM 4605), c) implante ósseo dentário em alumina, d) *brackets* dentários, e) pulseira em zircônia.
Adaptado: [6]

A tecnologia MPI compete com outros processos de fabricação, tanto no processamento de peças em material metálico quanto cerâmico. A Tabela 1 apresenta as principais vantagens da técnica MPI comparada a outros processos concorrentes, como a fundição, metalurgia do pó convencional, usinagem e forjamento.

Tabela 1

Vantagens do processo MPI em comparação a outros processos de fabricação de materiais metálicos.

Processo de fabricação	Vantagem do processo MPI
Fundição	Peças com maior complexidade geométrica com menos operações de acabamento*.
Fundição sob pressão	Peças com maior complexidade geométrica com maior resistência e dureza*.
Metalurgia do pó convencional	Peças com maior complexidade geométrica com maior resistência e dureza*.
Usinagem	Menor custo em relação a instalações quando fabricado grande quantidade de peças e redução de desperdício de material.
Forjamento	Peças com maior complexidade geométrica com menos operações de acabamento*.

*Fonte: [7].

De acordo com o documento publicado pela BCC Research [8] nestas últimas duas décadas houve um crescimento global do processo MPI e este comportamento tende a manter-se em expansão. Conforme esta mesma

instituição, no ano de 2004 o mercado global MPI apresentou faturamento de \$382 mi, era esperado para 2009 um crescimento para \$571 mi. Este faturamento foi superado e neste mesmo ano se obteve \$985 mi. EM 2012 houve expressivo aumento para \$1.5 bi e estima-se que em 2018 alcance valores próximos a \$2.9 bi.

A maior parte das publicações referentes ao processo MPI estudam materiais metálicos, seguido pelos materiais cerâmicos, conforme pode ser observado no gráfico da Figura 4. De acordo com este gráfico, entre os materiais os aços inoxidáveis e titânio e suas ligas são os com maior interesse no meio científico.

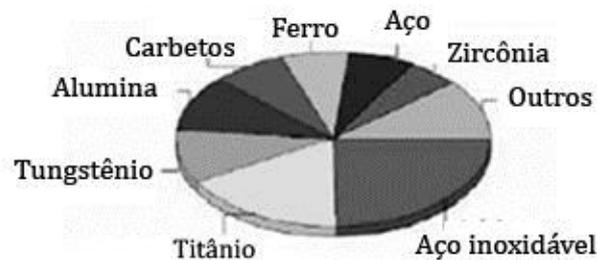


Figura 1: Gráfico dos materiais pesquisados em MPI. [7].

2.2 Pós metálicos usados no processo MPI

Os pós utilizados no processo MPI requerem características específicas, pois direta ou indiretamente as suas propriedades influenciam as propriedades de processamento e as propriedades da peça. Algumas propriedades requeridas são descritas a seguir:

- **Formato de partícula:** O empacotamento de partícula deve ser o maior possível, que é facilitado pelo formato esférico, pois os pontos de contato entre as partículas ocorrerá em uma concentração superior a partículas não-esféricas com alta relação de aspecto [9]. Em estudo realizado por Heaney et al. partículas esféricas apresentaram menor variação dimensional nas peças injetadas [10]. Partículas irregulares, entretanto, evitam a descompactação da peça durante a etapa de extração do ligante e sinterização. A Figura 5 apresenta as principais morfologias de partículas.

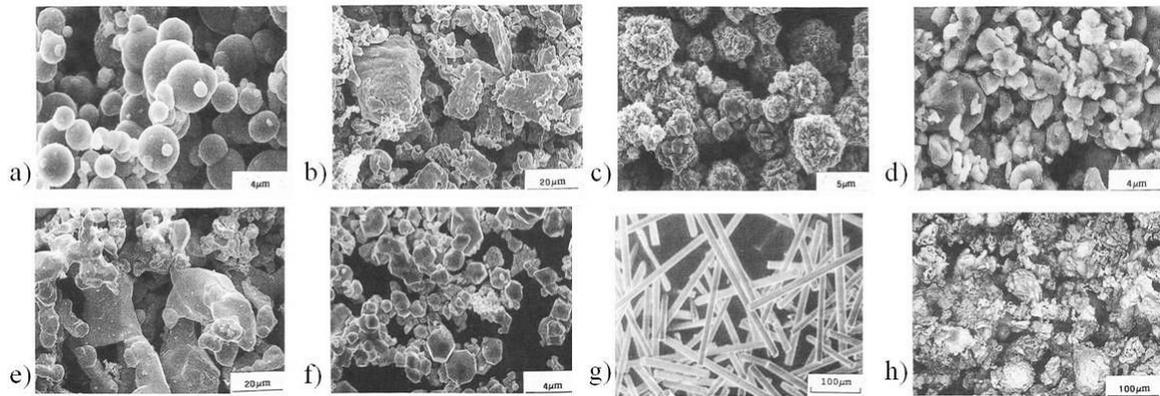


Figura 5: Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com exemplos de partículas de formatos e tamanhos diferentes: esférica (a), esponjosa (b), pontiaguda (*spiky*) (c), angular (d)(e), poligonal (f), cilíndrica (g) e a distribuição de formato de partícula em um metal parcialmente ligado(h).

- Tamanho e distribuição de tamanho de partícula:** O tamanho de partícula deve ser inferior a 20 μm . Partículas com elevado tamanho (acima de 50 μm) não são adequadas para o processo MPI, pois quando o ligante é removido pode haver ruptura da peça. Pós com pequeno tamanho de partícula e formato esférico são preferíveis, pois há mais ponto de contato entre as partículas [11]. Partículas menores apresentam maior área superficial específica, que além de facilitar a retenção de forma da peça sem ligante, reduz a temperatura de sinterização devido à redução da energia motriz de sinterização pelo aumento da reatividade. Um inconveniente da alta reatividade, principalmente em partículas submicrométricas e nanométricas, é a tendência à aglomeração, o que ocasiona inhomogeneidade na carga injetável e poros nas peças sinterizadas. A distribuição de tamanho de partícula é outro fator relevante no empacotamento. Uma distribuição de partícula estreita ou unimodal apresenta menor empacotamento de partícula do que uma distribuição bimodal ou multimodal [12,13,14]. O empacotamento influencia diretamente na concentração de pó da carga injetável e quanto maior o empacotamento maior é o teor admissível de pó na carga.

As propriedades dos pós são dependentes da natureza química do material e do método de fabricação do pó. Há diversas rotas de obtenção do ferro em pó e cada método confere características distintas às partículas. Os métodos são classificados

em físicos, químicos e mecânicos. A Tabela 2 descreve os principais métodos e as características dos pós [15,16].

Tabela 2

Principais métodos de obtenção de pós de ferro.

Método	Vantagens	Desvantagens	Formato	Pureza do pó
Redução do minério (Processo Hôganäs)	Baixo custo, controle de tamanho de partícula, controle das propriedades do pó.	Requer moagem prévia do minério	Irregular, esponjoso	98,5 - 99,0
Eletrolítico	Alta pureza e fácil controle do processo	Alto custo	Dendritas irregulares, flocos densos	>99,5
Carbonil	Pós com alta pureza e com baixa granulometria	Alto custo	Esferas regulares	>99,5
Atomização	Uniformidade na composição química, alta pureza, controle de tamanho de partícula	Ajuste preciso dos parâmetros	Esferas (gasosa) ou partículas irregulares (a água)	>99,5
Moagem	Controle do tamanho de partícula	Limitado a materiais com baixa ductilidade. Baixa qualidade do pó	flocos densos	~99,0

2.3 Ligantes (*Binder*) usados no processo MPI

O ligante consiste na parte orgânica na carga injetável e é composto por uma mistura contendo vários componentes, como polímeros, ceras sintéticas (parafina) ou naturais (cera de abelha, cera de carnaúba, etc.), surfactantes e aditivos (exemplo: plastificantes). O ligante exerce mais de uma função no processo MPI, que são: promover fluidez à carga injetável durante a etapa de moldagem por injeção, manter a dispersão das partículas inorgânicas durante aplicação de pressões, manter o formato da peça injetada e ser totalmente removido durante a etapa de extração do ligante.

As características do ligante são determinantes no processo MPI. Os principais pré-requisitos de um ligante para o processo MPI são relatados [17,18]:

- Durante a mistura da carga injetável deve molhar e recobrir a superfície das partículas inorgânicas.

- Proporcionar à carga injetável fluidez para esta preencher o molde durante injeção.
- Não deve reagir com os pós,
- Conferir a peça moldada resistência mecânica com a finalidade de evitar deformações e quebras durante desmoldagem e durante extração do ligante.
- Boa estabilidade térmica durante processamento.
- Decompor-se facilmente e completamente durante sua extração.
- Caso haja resíduo do ligante na peça marrom (após extração do ligante) este não deve ser prejudicial às propriedades finais da peça sinterizada.

A maior parte dos ligantes aplicados no processo MPI é composta principalmente por um polímero e uma cera. O polímero confere resistência mecânica na peça injetada e mantém as partículas unidas nas temperaturas iniciais da extração do ligante. Os principais ligantes desta categoria utilizados são à base de polímeros termoplásticos, como o polietileno (PE), poliacetato de vinila (EVA), polipropileno PP, poliestireno PS, polietilenoglicol PEG, polimetilmetacrilato PMMA, entre outros [19].

A presença de ceras no ligante tem a função de reduzir a viscosidade da carga injetável, proporcionar compatibilização entre o ligante e o pó [20,21] e facilitar a extração térmica, pois estas podem ser removidas previamente em solvente ou leito em pó gerando canais que favorecem a saída de gases de decomposição durante a extração térmica.

Copolímeros de olefinas com elevada massa molecular que contém, no mínimo, um grupamento epóxi na molécula são utilizados no processo MPI. Este copolímero é composto por moléculas que constituem polímeros termoplásticos (olefinas) e termorrígidos (epóxi) foi patenteado por Nishimura e Yoshino [22]. Diferentemente da moldagem por injeção de cargas injetáveis contendo ligante termoplástico, o molde deve estar em alta temperatura para a reticulação das cadeias poliméricas do material termorrígido.

Ligantes compostos somente por ceras são utilizados na moldagem por injeção a baixas pressões. Este processo difere do MPI em relação as pressões de injeção utilizadas, em que são usadas baixas pressões de injeção devido à alta fluidez das

cargas injetáveis. You e co-autores obtiveram micro engrenagens em ferro a partir de ligante contendo parafina e ácido esteárico [13].

A preocupação do impacto ambiental gerado no processo MPI tem estimulado o desenvolvimento de ligantes *ecofriendlys*. Ligantes solúveis em água têm sido investigados nos últimos tempos e apresentam a vantagem de serem parcialmente removidos em água, evitando o uso de solventes orgânicos que são tóxicos e geram resíduos de difícil descarte. Estes ligantes tem um dos componentes solúvel em água. O polietileno glicol (PEG) é um dos principais componentes e foi investigado por diversos pesquisadores [23,24,25,26,27,28]. Outros exemplos como o acetato de vinilo e etileno (EVA) foi estudado na moldagem por injeção da liga Ti-6Al-4V e do aço inoxidável AISI 316L [29]. Fanelli et al. investigaram o ligante solúvel em água à base de ágar na moldagem por injeção de alumina [30]. Ligante à base de amido para processo MPI do aço 316L foi investigado por Abolhasani e Muhamad [31]. Entretanto o uso de componentes do ligante que sejam oriundos de fontes renováveis, que não sejam derivados do petróleo ainda é incipiente. O nosso grupo de pesquisa no Labiomat – Laboratório de Biomateriais foi o primeiro a realizar pesquisas com ligantes à base de borracha natural, na moldagem por injeção de alumina [3].

2.3.1 Borracha natural

A borracha natural é um elastômero extraído de fonte perene, da seringueira *Hevea brasiliensis*. O clima adequado para o cultivo da árvore são regiões tropicais com alta densidade de chuvas, baixa altitude e temperatura entre 25-35 °C. Atualmente o sudeste asiático é responsável por 80% da produção mundial de borracha natural. Sua extração é na forma de látex, que é uma suspensão coloidal constituída por 30-40% em massa de borracha natural. Além da borracha natural, também há proteínas, açúcares e ácidos graxos que durante o processamento da borracha podem atuar como antioxidantes e ativadores do processo de vulcanização [32].

Pertencente ao grupo dos elastômeros, a borracha natural possui propriedades elásticas ocasionadas pela flexibilidade de suas cadeias poliméricas e pela restrição à deformação permanente [33]. A borracha natural é composta por longas cadeias lineares de elevada massa molecular relativa, entre 600.000 - 950.000 [34]. Sua

cadeia polimérica consiste majoritariamente por longas cadeias poliméricas insaturadas de cis 1,4-poliisopreno, cadeia composta por monômeros de fórmula empírica C_5H_8 . Pode conter cadeias contendo monômeros trans-poliisopreno, entretanto em pequena quantidade. A fórmula estrutural é ilustrada na Figura 6. A densidade da borracha natural é de $0,93 \text{ g.cm}^{-3}$ à temperatura de $20 \text{ }^\circ\text{C}$.

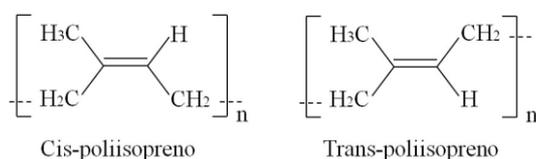


Figura 6: Fórmula estrutural dos monômeros cis e trans poli-isopreno.

A reação de cura ou vulcanização é um processo que aumenta a força retrátil e reduz a quantidade de deformação permanente após a remoção da força aplicada para a deformação [35].

A vulcanização da borracha natural ocorre por adição de um agente de vulcanização. Os mais usados são o enxofre e peróxidos sendo o enxofre o principal método de vulcanização, pois a vulcanização por peróxido apresenta menor eficiência [36]. Neste estudo foi utilizado o peróxido de dicumila devido à potencial contaminação gerada pelo uso do enxofre.

A reação de vulcanização inicia pela decomposição do peróxido que pode gerar produtos radicais alcóxi ($R\cdot$). A Figura 7 demonstra as possíveis reações no processo de vulcanização via peróxido. Inicialmente ocorre a abstração de um átomo de H de uma posição alílica da cadeia poli-isopreno (rota I) ou a adição de radicais derivados do peróxido para a ligação dupla da molécula polimérica (rota II), sendo a primeira reação preferencial. Então dois radicais livres unem-se para formar as ligações inter cruzadas C-C entre as moléculas. A predominância da rota de reticulação depende de fatores como a temperatura de vulcanização, quantidade de peróxido adicionado, entre outros [37].

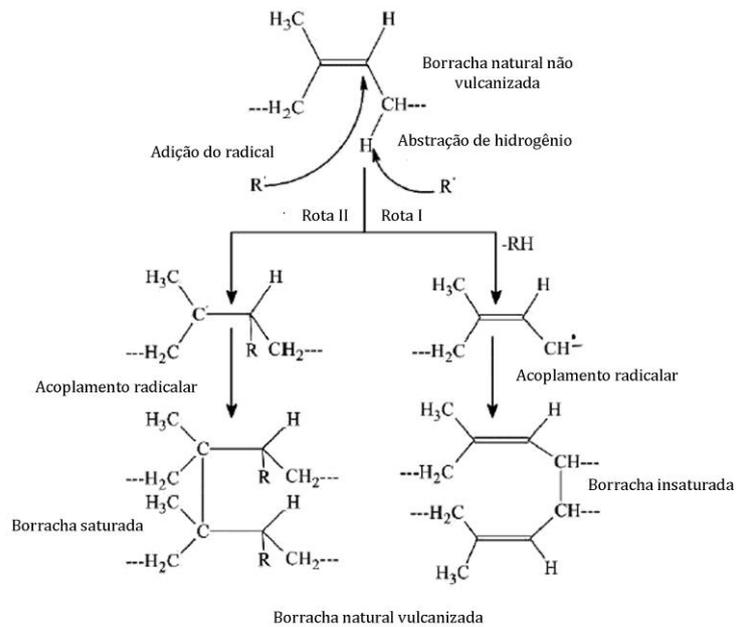


Figura 7: Reações de vulcanização via peróxido. Adaptado de Rajan et al. [37].

2.3.2 Ceras de carnaúba e parafina

A principal função das ceras na composição do ligante é diminuir a viscosidade da carga injetável para que haja fluidez suficiente na carga durante o enchimento do molde. As ceras proporcionam, adicionalmente, a melhora da molhabilidade entre o ligante e as partículas do pó [18]. O seu uso como componente primário (*backbone*) no ligante é limitado devido a baixa plasticidade e a estreita faixa de temperatura de fusão, que pode resultar em um ciclo de resfriamento incontrolável e assim gerar concentrações de tensões na peça moldada. Outro problema que pode ocorrer é o deslizamento (*slumping*) de partes da peça ou distorções durante a extração do ligante [38].

A parafina é obtida através dos compostos de alto ponto de ebulição do petróleo e consiste em cadeias de hidrocarbonetos, composta majoritariamente de longas cadeias de isômeros com algumas cadeias ramificadas e ciclopentanos [39] e tende a cristalizar sob a forma de placas ou agulhas [40]. Sua cadeia molecular tem entre doze a quatorze átomos de carbono e ponto de fusão é entre 45-65 °C, dependendo do tamanho e da distribuição de tamanho das moléculas.

A cera de carnaúba é uma cera oriunda das folhas da palmeira *Copernicia prunifera* e é cultivada no nordeste brasileiro. Sua estrutura química consiste em cadeias de ésteres alifáticos (85%), seguida por ácidos graxos livres e álcoois,

hidrocarbonetos e resinas. Os ésteres alifáticos possuem de 16-20 átomos de carbono e os ácidos graxos unem-se as cadeias de álcool constituídas por 30-40 átomos de carbono [41]. Suas principais propriedades são alta dureza, comparada à classe de ceras, quebradiça e de alto ponto de fusão [40].

2.4 Carga injetável (*feedstock*): Preparação e propriedades

A carga injetável, também conhecida como carga injetável, consiste na mistura entre o pó com os componentes do ligante. A mistura é realizada na primeira etapa do processo MPI (conforme apresentado no fluxograma da figura 1). Durante a mistura, os componentes do ligante são aquecidos a temperaturas elevadas (temperatura alta o suficiente para o amolecimento e/ou fusão dos componentes do ligante) para que este molhe ou recubra as partículas do pó.

O teor de pó adicionado na carga injetável é considerado em percentual volumétrico de pó ou parte sólida (pois na moldagem por injeção este será a única parte sólida durante escoamento da carga injetável) em relação ao volume total de pó mais ligante. A proporção entre ligante e pó na carga injetável é um aspecto fundamental e determina as propriedades da carga injetável, como a fluidez durante a moldagem por injeção e a distribuição dos componentes na peça injetada. Essas propriedades apresentam reflexo nas propriedades do material sinterizado, tais como porosidade, retração, propriedades mecânicas e elétricas. A microestrutura da peça moldada é dependente da proporção de pó e ligante na carga injetável.

Uma carga injetável adequada para o processo MPI deve ter o maior teor possível de pó. O excesso de ligante na carga pode gerar peças com propriedades insatisfatórias, como elevada porosidade. Entretanto há um limite de pó que pode ser adicionado à carga injetável, pois um mínimo de ligante é necessário para formar uma fina camada entre as partículas do pó e proporcionar o escoamento da carga na moldagem por injeção. O excesso de pó aumenta a viscosidade da carga injetável e inviabiliza o seu escoamento. Portanto, há um teor máximo de pó que pode ser adicionado à carga que é o teor crítico de pó (ϕ_c). A Figura 8 apresenta a distribuição entre pó e ligante na carga injetável e abaixo é descrito o comportamento das cargas com o teor de pó.

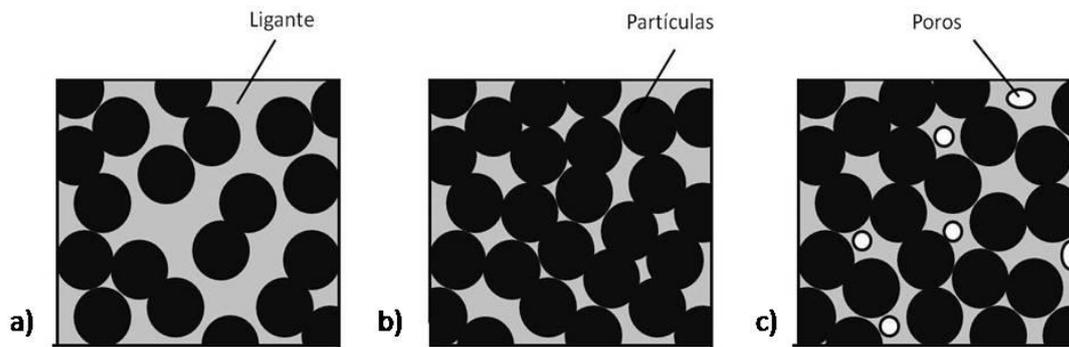


Figura 8: a) Excesso de ligante, b) Teor crítico de pó (ϕ_c) e c) excesso de pó. Adaptado de German, e Bose [1].

- **Excesso de ligante:** Após a extração do ligante as partículas estão distantes entre si e há poucos pontos de contato entre elas, a peça sem ligante apresenta alta fragilidade, podendo haver perda da forma ou a peça se despedaça. Também há a separação entre pó e ligante durante a moldagem por injeção e gera peças não homogêneas [42].
- **Excesso de pó:** Quando há excesso de pó a quantidade de ligante na carga injetável é insuficiente para ocupar os espaços entre as partículas. Além disso, a viscosidade aumenta consideravelmente e pode haver preenchimento incompleto do molde durante a moldagem.
- **Teor crítico de pó (ϕ_c):** Todas as partículas de pó estão altamente empacotadas e o ligante ocupa os espaços vazios entre elas, formando uma fina camada entre as partículas. O empacotamento é máximo e conseqüentemente a densidade também. Após sinterização há menor retração e porosidade das peças, pois os espaços vazios entre as partículas do pó, após extração do ligante, são pequenos que são preenchidos pela transferência de massa durante a sinterização [43].

O teor ótimo de pó é um valor menor e próximo do ϕ_c [42] geralmente é utilizado de 2-5% a menos para evitar que variações de lote a lote ultrapassem ϕ_c [1]. De acordo com German [1], o valor de ϕ_c pode variar de acordo com a natureza química do pó e das interações com o ligante. Após este valor a densidade decresce, conforme ilustrado na Figura 9.

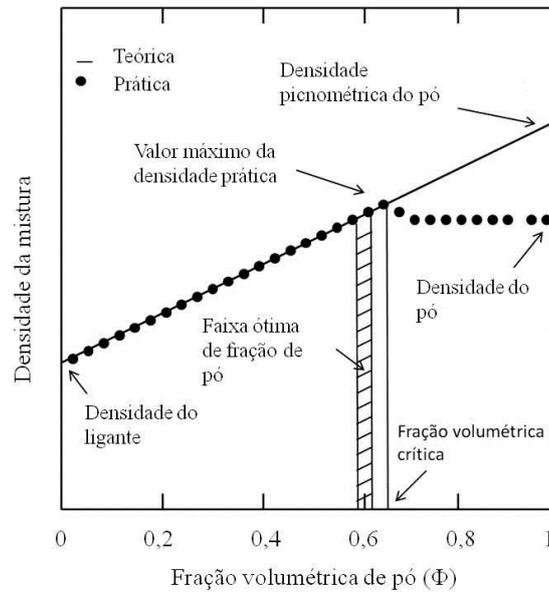


Figura 9: Relação entre a densidade a verde e o teor crítico de pó [1].

Outro método de estimar ϕ_c é através do torque usado para misturar os componentes da carga injetável [1,38]. Ao determinar o teor crítico de pó, a homogeneidade da carga é alcançada, pois é o ponto em que a densidade da carga é máxima. Além da densidade, a viscosidade da carga injetável perto do valor de ϕ_c sofre bruscas alterações, com o seu aumento conforme aumenta a concentração de pó na carga até a alcançar o ϕ_c , em que a viscosidade tende ao infinito. A Figura 10 ilustra o gráfico de uma carga referente à pesquisa de Aggarwal et. al. contendo um ligante composto por parafina, polietileno (PE) e polipropileno para processo MPI de nióbio [44]. Para este sistema o teor de pó foi aumentando até alcançar o valor em que o torque é máximo em 61% em vol. O torque da carga aumenta progressivamente e lentamente com o aumento da concentração de pó e quando alcança o ϕ_c há um crescimento acentuado.

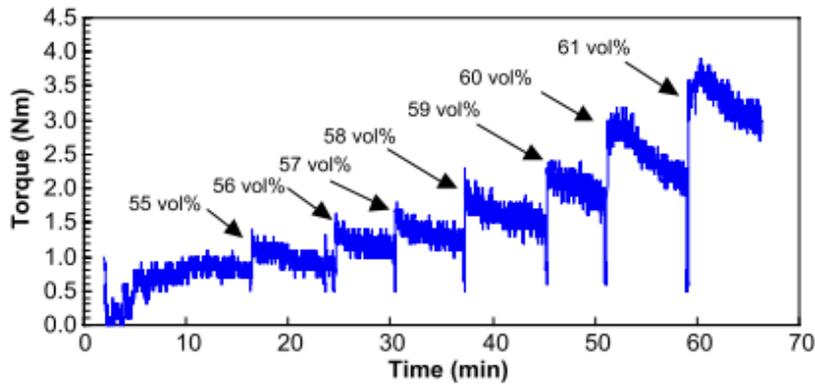


Figura 10: Curva da variação do torque com o tempo para a variação de pó de nióbio até alcançar o teor crítico de pó de 61% vol. [44].

A carga injetável geralmente é composta de 50-65% em vol. de partículas inorgânicas, entretanto em sistemas otimizados pode alcançar até 80% em vol. [19]. A homogeneidade da carga injetável é crucial para que o escoamento seja uniforme e evitar gradientes de densidade na peça injetada, que pode comprometer as propriedades finais.

2.5 Reologia das cargas injetáveis

A reologia é o estudo da deformação e do fluxo dos materiais quando submetido a tensões. O conhecimento do comportamento reológico das cargas injetáveis é crucial para determinar as tensões necessárias para o escoamento durante a etapa de moldagem por injeção e a viabilidade de moldagem. Os múltiplos fatores, como as características do pó, dos componentes do ligante, a interação entre os componentes do ligante entre si e com as partículas do pó, a concentração de pó e o método de mistura irão determinar as propriedades reológicas da carga injetável.

Algumas definições são fundamentais para o entendimento do comportamento reológico dos materiais:

Tensão de cisalhamento (γ): Força (F) aplicada por unidade de área. Surge como resultado da aplicação de forças que agem na interface de uma superfície móvel com determinada área (A) e o fluido que resulta no fluxo do fluido no sentido paralelo à força aplicada, como pode ser observado na Figura 11.

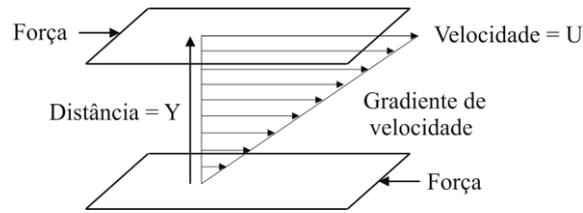


Figura 2: Comportamento de um fluido submetido à aplicação de tensões cisalhantes.

A tensão de cisalhamento pode ser matematicamente descrita de acordo com a Equação 1:

$$\gamma = \frac{F}{A} = \frac{\text{Força (N)}}{\text{Área (m}^2\text{)}} = \text{Pa} \quad (1)$$

Taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$): Quando uma tensão cisalhante é aplicada em um fluido, este irá deformar a uma determinada taxa, conhecida como taxa de cisalhamento. Esta taxa é igual ao valor do gradiente de velocidade das moléculas e partículas [45], conforme exposto na Equação 2. Um exemplo de como este gradiente de velocidade é distribuído em um fluido simples (em que o gradiente de velocidade é linear) contido entre duas placas paralelas pode ser observado na Figura 11.

$$\dot{\gamma} = \frac{dv}{dx} = \frac{\text{Velocidade (}\frac{\text{cm}}{\text{s}}\text{)}}{\text{Distância (cm)}} = \text{s}^{-1} \quad (2)$$

Viscosidade (η): É a resistência ao fluxo, ou a medida da resistência interna de um material quando este estiver submetida a tensões. Esta propriedade descreve as propriedades de escoamento de um fluido. A fórmula matemática da viscosidade é apresentada pela Equação 3:

$$\eta = \frac{\text{Tensão de cisalhamento}}{\text{Taxa de cisalhamento}} = \frac{\tau \text{ (Pa)}}{\dot{\gamma} \text{ (s)}} = \text{Pa} \cdot \text{s} \quad (3)$$

Viscosidade aparente (η_a): É a viscosidade medida em um ponto, isto é, é dependente das condições em que o fluido é deformado.

O comportamento reológico é específico para cada sistema, e este pode ser classificado de acordo como interação entre si os parâmetros de tensão e taxa de

cisalhamento e sua relação com a viscosidade. A classificação geral do comportamento reológico é apresentada na Figura 12.

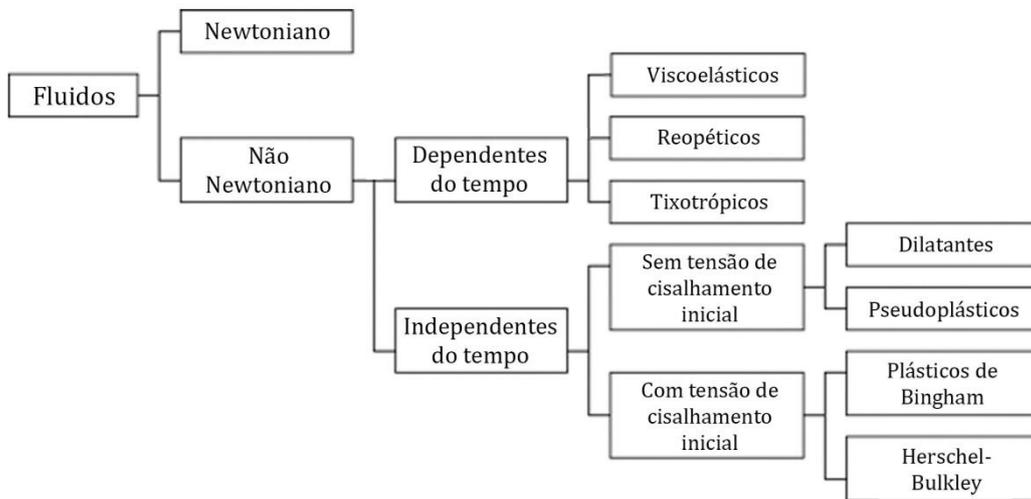


Figura 12: Classificação reológica dos fluidos.

Nos fluidos Newtonianos a viscosidade é constante com a variação da taxa e/ou tensão cisalhante (ex: água, óleo) e nos não Newtonianos a relação entre a taxa de deformação e tensão cisalhante não é constante (ex: maionese, maioria dos polímeros). Os fluidos não-newtonianos são classificados como:

Independentes do tempo: As propriedades reológicas não variam com o tempo de aplicação de tensão cisalhante.

- **Pseudoplástico:** a viscosidade aparente diminui com o aumento da tensão de cisalhamento. As partículas inicialmente em repouso estão desordenadas, quando aplicada tensão cisalhante estas alinham-se em direção ao deslocamento do fluido, assim reduzindo a resistência ao escoamento, ou viscosidade aparente. Alguns fluidos pseudoplásticos requerem certa tensão cisalhante inicial (τ_0) para que haja o início do escoamento.
- **Bingham:** Apresenta comportamento similar ao Newtoniano, porém é necessário aplicação de tensão cisalhante inicial para haver escoamento do fluido. A relação entre a taxa e tensão de cisalhamento é linear.
- **Dilatante:** A viscosidade aparente aumenta com o aumento da tensão cisalhante.

O comportamento da viscosidade para estes sistemas não Newtonianos é dado pela equação 4:

$$\eta = K\dot{\gamma}^{n-1} \quad (4)$$

Onde: K= coeficiente de viscosidade ou índice de consistência viscosa e n= Índice do comportamento do fluxo.

O valor de n pode estimar o comportamento do fluido: n=1 o comportamento de fluxo é dito newtoniano, n>1 dilatante, n<1 o comportamento é dito pseudoplástico. A Figura 13 mostra as curvas características de fluidos com comportamento reológico independente do tempo.

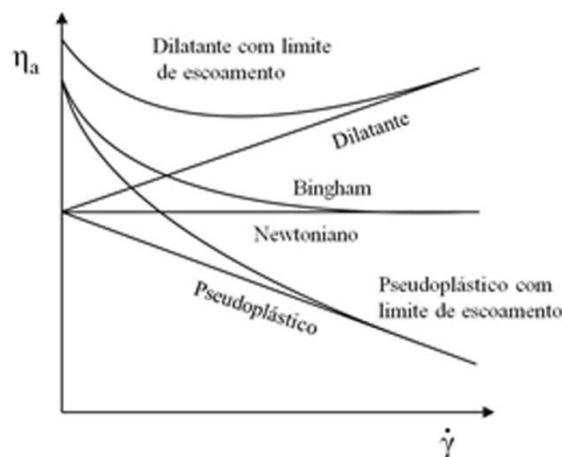


Figura 13: Comportamento da Viscosidade aparente (η_a) em função da taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) dos diferentes tipos de fluidos.

Dependentes do tempo: a viscosidade varia em função do tempo a uma dada taxa de cisalhamento:

- **Tixotropia:** A viscosidade aparente diminui com aumento do tempo de aplicação da tensão cisalhante até um tempo limite.
- **Reopexia:** Comportamento contrário ao tixotrópico.
- **Viscoelástico:** Comportamento que ocorre somente nos polímeros, comportamento dependente do tempo que apresenta características de fluidos e sólidos. Quando submetidas à tensão de cisalhamento ocorre deformação e quando esta cessa, ocorre certa recuperação desta deformação (comportamento elástico).

2.5.1 Reologia de suspensões

A presença de partículas no fluido altera a sua viscosidade e pode ocasionar mudanças no comportamento reológico. O comportamento reológico de suspensões é mais complexo do que somente do fluido, pois o agente que gera fluidez da carga é a fase líquida e a taxa de cisalhamento no fluido deve, em média, ser maior do que o valor médio calculado pela Equação 4. Isto porque durante escoamento da suspensão ocorrem interações partícula-partícula que causam redistribuição e reorientação do ligante e modificam a fluidez da carga injetável [46], o que torna o comportamento reológico mais complexo do que o considerado pela equação 4 [47]. A temperatura, a composição do ligante, o teor de pó na carga injetável e as características do pó influenciam no comportamento reológico da carga injetável [46].

Einstein estimou a influência da concentração de pó (Φ) na viscosidade aparente de suspensões com baixo teor de pó (Equação 5), considerando que as partículas sejam esféricas [48]

$$\eta_a = \eta_0 \left(1 + \frac{5}{2} \Phi \right) \quad (5)$$

Onde: η_a = viscosidade aparente da carga e η_0 = viscosidade aparente do fluido. A equação de Einstein é válida para suspensões com baixa concentração de partículas e não considera o efeito da interação entre partículas. Ball and Richmond (1980) sugerem a seguinte equação para suspensões concentradas [49]:

$$\eta_a = \eta_0 (1 - K\Phi)^{-5/(2K)} \quad (6)$$

Onde K = efeito de aglomerados. A viscosidade da equação 6 é infinita quando $\Phi = 1/K$, portanto pode-se considerar $1/K$ como Φ_c . A equação de Ball and Richmond (1980) é semelhante à equação de Krieger-Dougherty (1959), porém os últimos substituíram o fator 5/2 pela viscosidade intrínseca (η) [49]:

$$\eta_a = \eta_0 \left(1 - \frac{\Phi}{\Phi_c} \right)^{-(\eta_a)\Phi_c} \quad (7)$$

2.6 Moldagem por injeção

A moldagem por injeção é a etapa que confere forma à peça. As injetoras utilizadas no processo MPI são similares às para moldagem por injeção de polímeros. Entretanto, por causa do maior desgaste do ferramental no processo MPI, ocasionado pelo atrito das partículas, podem ser feitas adaptações, como utilizar um molde com tratamento de endurecimento superficial.

Em relação aos tipos de injetoras utilizadas, há dois tipos: de pistão e de rosca. Na injetora do tipo pistão a carga injetável é adicionada no sistema de alimentação da máquina e após esta é carregada para o cilindro. O cilindro é aquecido a temperaturas suficientes para fusão e/ou amolecimento da carga injetável. Dentro do cilindro a carga injetável é pressionada por um pistão através do comprimento do cilindro. Então a carga plastificada escoo através de um canal de entrada para o interior do molde. A fim de dividir a massa de material no cilindro e melhorar a transferência de calor, um torpedo é montado no cilindro, conforme demonstrado na Figura 14.

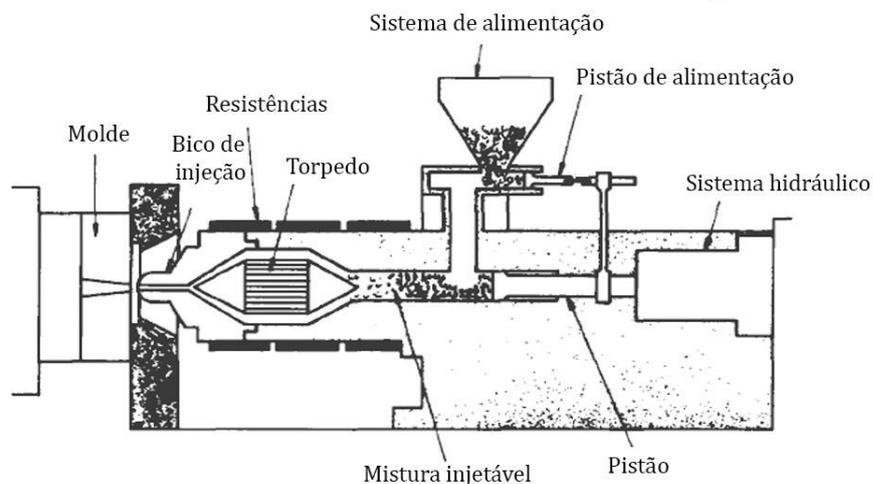


Figura 14: Ilustração da seção de uma injetora tipo pistão. Adaptado de Crawford [50].

Esse tipo de injetora apresenta algumas desvantagens, tais como não homogeneizar o material durante moldagem, pode haver variações significativas de pressão no bico de injeção com os ciclos de injeção, a presença do torpedo gera perdas de pressão e variação de pressão, o que pode influenciar as propriedades de fluxo do material plastificado [51]. Por estes motivos atualmente as injetoras

tipo rosca são as mais utilizadas, pois além de não apresentar estas dificuldades de processamento, apresentam mecanismo simples. A carga injetável é adicionada em um funil de adição que transporta o material para o canhão, este é mantido aquecido a temperaturas suficientes para o amolecimento ou a fusão da carga injetável. Dentro da cavidade do canhão há um parafuso do tipo extrusora que desempenha uma dupla função: ele gira no modo normal para transportar, amolecer ou fundir e pressurizar o material no canhão, como também é capaz, embora não em rotação, de se mover para frente como um êmbolo para injetar o material para o interior da cavidade do molde [51]. A Figura 15 contém uma representação de uma injetora do tipo rosca.

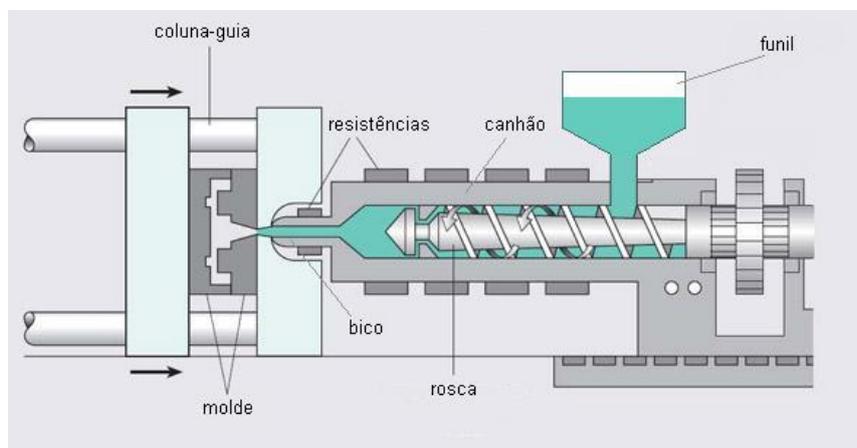


Figura 15: Seção transversal de uma injetora tipo rosca. [52].

Os defeitos que são causados na moldagem por injeção permanecem nas etapas posteriores e causam efeitos deletérios as propriedades finais das peças. Por isso é indicado a seleção dos parâmetros utilizados nesta etapa, que são definidos com base no conhecimento das propriedades térmicas e reológicas da carga injetável. Alguns defeitos gerados na moldagem por injeção podem ser previstos no estudo reológico das cargas injetáveis, entretanto somente a análise da reologia não é suficiente para determinar a qualidade das peças injetadas [53].

Os principais parâmetros de moldagem são:

- Temperaturas das zonas de aquecimento do cilindro
- Temperatura do molde,
- Velocidade de injeção
- Pressão de injeção

- Pressão de recalque

As temperaturas utilizadas na moldagem por injeção da borracha natural são diferentes das temperaturas de processamento de termoplásticos. A reticulação da borracha natural é dependente da temperatura. Se a temperatura do molde for elevada, pode haver pré-reticulação antes do preenchimento do molde, o que pode gerar defeitos tais como preenchimento incompleto. O início da reação de reticulação depende do tempo e temperatura e é um processo contínuo e cumulativo [54], conforme demonstrado na Figura 16.

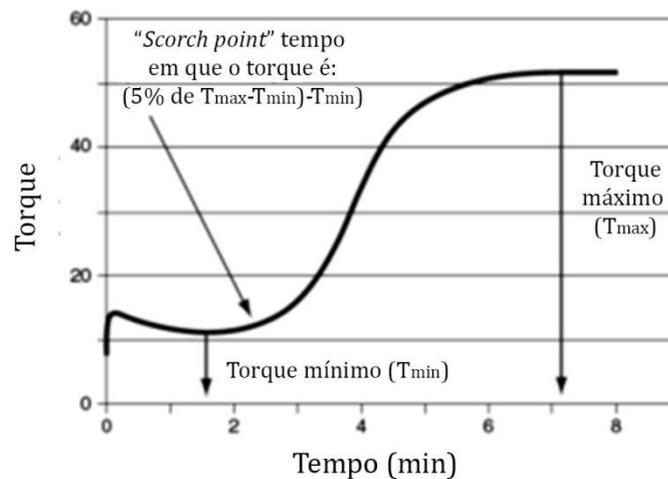


Figura 16: Tempo de pré-cura (*scorch point*) da borracha natural.

2.7 Extração do ligante

O ligante deve ser totalmente removido da peça moldada antes do início da etapa de sinterização. Obter peças sinterizadas sem distorções e alterações na composição química, que são ocasionadas na extração do ligante, é laborioso e requer o conhecimento das propriedades de cada componente da carga e a interação entre eles. A remoção do ligante envolve diferentes mecanismos e que são determinados de acordo com as propriedades térmica do ligante e da interação dos componentes.

Existem diversas técnicas de remoção do ligante, mas a precursora, devido à simplicidade dos equipamentos necessários para sua realização, é a extração térmica. Esta consome longo tempo e, principalmente por este motivo, foram desenvolvidas outras técnicas auxiliares à térmica. Como consequência, o tempo de

extração do ligante foi minimizado de vários dias a horas. As principais técnicas de extração do ligante utilizadas são descritas a seguir:

Extração térmica: Foi a primeira técnica de extração utilizada e é a mais simples, pois pode ser realizado com auxílio de uma mufla [1,55]. Consiste na extração térmica do ligante via degradação, evaporação ou extração do líquido. Neste processo os componentes do ligante de menor massa molecular são liberados em menores temperaturas de aquecimento, formando poros interconectados na microestrutura da peça que facilitarão a remoção dos gases formados pela pirólise do componente de alta massa molecular em temperaturas mais elevadas.

Como alternativa, o ligante pode ser removido com vapor durante aquecimento, ou em pressão ambiente via permeação através dos poros ou então através de vácuo parcial via difusão através dos poros. A diferença entre difusão e permeação depende da pressão de vapor gerada pelo ligante, que na transformação determina a facilidade do fluxo de vapor através dos poros entre as partículas. O mecanismo de difusão ocorre em vácuo enquanto o de permeação em pressão ambiente. Na difusão a colisão do gás ocorre principalmente nos poros, enquanto na permeação é entre as moléculas do gás. Dependendo da natureza química do material, a extração do ligante ocorre simultaneamente com sua oxidação, formando óxidos que mantêm as partículas no lugar durante a extração do ligante.

Muitos processos químicos e físicos ocorrem durante a extração térmica, muitas vezes simultaneamente, como decomposição de espécies orgânicas; interações químicas entre as espécies e a superfície dos pós; transporte de massa dos reagentes, espécies voláteis, produtos de degradação através de poros, e alterações na distribuição do ligante condensado no interior da estrutura porosa do corpo cerâmico [56].

A desvantagem da técnica é o longo tempo requerido para extração do ligante, pois altas taxas de aquecimento podem provocar defeitos nas peças devido ao aumento da taxa de formação dos gases, que pode gerar o aumento da pressão no interior da peça.

Extração por solvente: envolve a imersão da peça em um solvente que dissolve no mínimo um dos componentes do ligante, formando poros através da sua

extração. Durante a extração do solvente, o solvente difunde pela amostra para dissolver os componentes solúveis, que geralmente são as ceras e o surfactante. Como a massa molecular do solvente é significativamente menor do que as massas moleculares dos componentes do ligante, o solvente pode difundir na amostra mais rapidamente do que a os componentes solúveis difundirem para fora da amostra. Conseqüentemente, a etapa em que limita a taxa de extração é a difusão das moléculas dos componentes do ligante, em vez da difusão das moléculas de solvente, que são muito menores, é mais rápido devido a maior sua maior mobilidade [57,58].

Se o solvente for pressurizado, excedendo a condição crítica em que o líquido e vapor são indistinguíveis, o processo é chamado de extração subcrítica. Outra variação da extração por solvente é o aquecimento do componente na presença de vapor do solvente. Após a extração por solvente é realizada a extração térmica para pirólise do ligante remanescente na peça. Portanto o processo envolve duas etapas.

Extração por leito em pó: A peça moldada é recoberta por finas partículas (geralmente se utiliza partículas do mesmo material do pó da carga) e através de aquecimento os componentes de baixo ponto de fusão do ligante fundem-se e são absorvidos pelas partículas contidas no molde de extração por forças geradas nos capilares entre as partículas. São aplicadas temperaturas relativamente baixas para que seja removido somente um dos componentes do ligante - o mais volátil - para que o(s) outro(s) componente(s) do ligante garanta a integridade física da peça. O processo é influenciado por diversos fatores, como o comportamento reológico do ligante, tamanho e distribuição de partícula da peça e do pó contido no molde de extração, espessura, compactação e propriedades de superfície da peça injetada [59,60].

Extração catalítica: É utilizada na extração de ligantes compostos por poliacetal (POM). Estes ligantes contêm POM e polietileno majoritariamente. Neste processo o ligante é parcialmente removido através da despolimerização do POM em atmosfera contendo vapor de ácido nítrico. A despolimerização do POM gera monômeros de formaldeído e é necessário utilizar atmosfera de N₂ para evitar risco de explosão [61]. É um processo de extração rápido e reduz

consideravelmente o tempo de extração do ligante, porém apresenta alguns inconvenientes como os riscos em trabalhar com vapor de ácido e a geração de resíduos tóxicos.

2.8 Sinterização

A sinterização é a última etapa do processo MPI e consiste em um processo de união das partículas através da formação de ligações químicas. Há dois tipos de sinterização, por estado sólido e por fase líquida. O primeiro ocorre o pó compactado é densificado na temperatura em que há somente estado sólido, enquanto por fase líquida há a presença do estado sólido e líquido na temperatura de sinterização. Neste estudo será abordada somente a sinterização por estado sólido, todavia que este é o mecanismo de sinterização do material utilizado.

O processo de sinterização ocorre basicamente em quatro etapas: formação de contato entre as partículas durante o empacotamento natural das partículas, formação do “pescoço”, seguido pela densificação e crescimento de grão. Na densificação as partículas não podem mais ser diferenciadas e no crescimento de grão ocorre o arredondamento e coalescimento dos poros (Figura 17). Na etapa de crescimento de grão ocorre a retração. As propriedades do material, o efeito de elementos de liga ou de misturas de mais de um tipo de material irão determinar em qual intervalo de temperatura cada etapa da sinterização acontece.

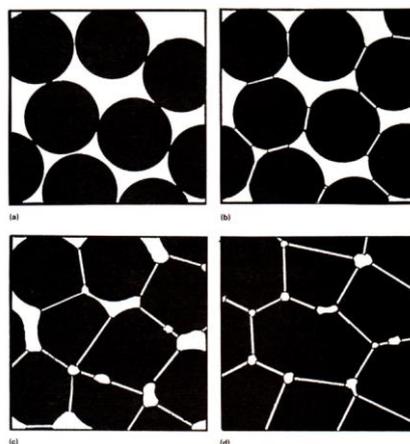


Figura 17: Etapas da sinterização. [62].

A força motriz de sinterização é a redução total da energia interfacial [63], conforme expressada pela equação 8.

$$\Delta(\gamma A) = \Delta\gamma A + \gamma\Delta A \quad (8)$$

Em que γA é a energia interfacial total, onde γ é a específica energia de superfície e A é a área superficial total no compactado. A mudança da energia interfacial ($\Delta\gamma$) ocorre pela densificação que se deve à mudança da área interfacial por consequência do crescimento de grão. A Figura 18 demonstra o mecanismo básico durante a sinterização.

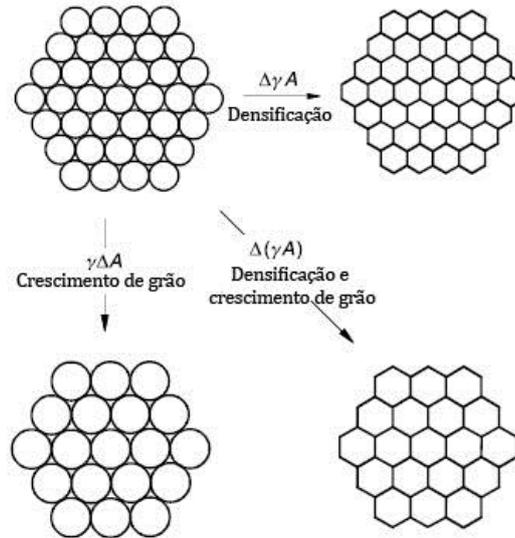
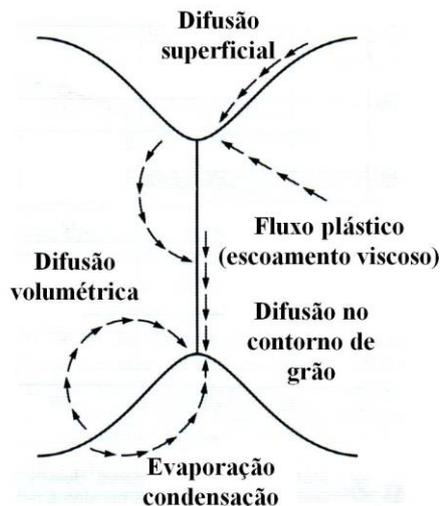


Figura 18: Mecanismos de densificação e crescimento de grão durante a sinterização [63].

A força motriz necessária para sinterização depende da concentração de vacâncias, variações de pressão e pressão de vapor (devido a diferenças na curvatura das partículas). Estes induziram ao transporte de matéria, cada método de transporte é apresentado na Figura 19. O mecanismo dominante de transporte de massa depende de diversos fatores, como o tamanho de partícula, formato (raio do pescoço), temperatura e tempo de sinterização [63].



Difusão superficial: produz alisamento da superfície, ligação entre partículas e arredondamento de poros, mas não produz contração volumétrica.

Fluxo plástico: pressão mecânica aplicada (prensagem a quente).

Fluxo viscoso: sinterização de líquidos viscosos, como o vidro.

Difusão no contorno de grão: produz crescimento do pescoço e contração volumétrica.

Difusão volumétrica: produz crescimento do pescoço e contração volumétrica.

Evaporação condensação: em materiais onde a pressão de vapor é alta (sublimação).

Figura 3: Mecanismos de transporte de massa.

No processo de sinterização do ferro, em temperaturas abaixo da transição de fase $\alpha \rightarrow \gamma$ (no ferro puro é de 913°C) o mecanismo de difusão superficial governa a densificação. Quando a temperatura é acima da temperatura de transformação alotrópica do ferro, há o rápido crescimento de grão e a redução da taxa de densificação. Esta redução ocorre por causa da diminuição da área de contorno de grão e da porosidade no contorno de grão. Conseqüentemente o processo de densificação dominante muda para difusão volumétrica, que retarda ainda mais a densificação por causa da baixa difusividade no ferro γ [64,65].

As principais variáveis que determinam a sinterabilidade e microestrutura de uma peça sinterizada podem ser divididas em duas categorias: variáveis relacionadas ao material e ao processo. As variáveis relacionadas com as matérias-primas (variáveis do material) incluem a composição química, tamanho, distribuição de tamanho e formato do pó, o grau de aglomeração do pó, etc. Estas variáveis influenciam a compressibilidade do pó e sinterização (densificação e crescimento de grão). As variáveis referentes ao processo são temperatura, tempo, pressão, atmosfera, taxa de aquecimento, etc. [63]. O diagrama de Ishikawa da Figura 20 contém os fatores que influenciam a densidade do material sinterizado.

A atmosfera de sinterização tem diversas funções, como prevenir processo de oxidação, reduzir a possibilidade da presença de óxidos residuais, prevenir processos de descarbonetação ou carbonetação (dependendo da natureza química do metal e gás utilizado na sinterização).

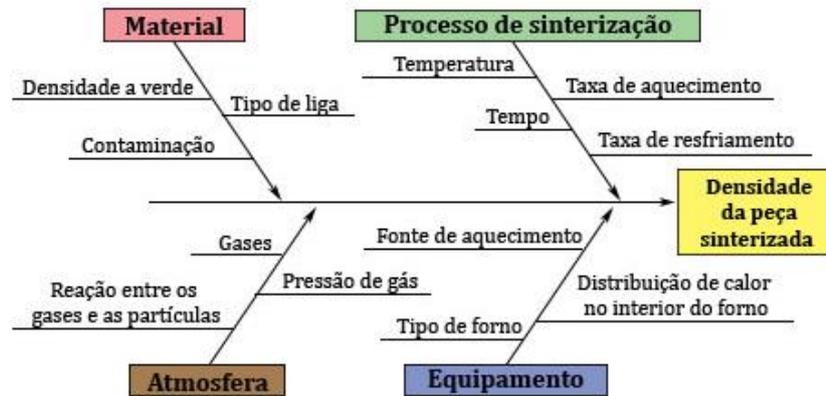


Figura 20: Diagrama de causa e efeito (Ishikawa) com os fatores determinantes na densidade do material sinterizado [66].

2.9 Defeitos

Os defeitos podem surgir em todas as etapas do processo MPI e devido a causas mais variadas, que podem ocorrer devido à heterogeneidade da carga injetável, entrada de ar durante moldagem por injeção, parâmetros inadequados de moldagem, extração do ligante de forma rápida ou incompleta e má escolha dos parâmetros de sinterização. A detecção da origem do defeito nem sempre é óbvia e requer o controle minucioso de cada etapa a fim de evitar ou contorná-la. Abaixo são descritos alguns dos defeitos mais comuns encontrados:

Formação de casca: É primeiramente relacionada pela interação entre ligante e partícula inorgânica e a compreensão do fenômeno não é bem entendida. [67]. Propriedades como química de superfície, interação química entre os componentes do ligante e compatibilidade com o pó devem ser estudados a fim de evitar este defeito. Pode ser gerado na etapa de moldagem por injeção [67] no caso de partículas cerâmicas [2].

Linhas de fluxo: Ocorre quando duas frentes de fluxo, durante preenchimento do molde, se encontram. A origem do defeito pode ter diferentes fatores, como posição e *design* do canal de entrada no molde, propriedades insatisfatórias de fluidez da carga injetável e/ou parâmetros insatisfatórios do processo de moldagem por injeção [67].

Trincas: A causa é multifatorial. Concentração de tensões devido a variações de empacotamento de partículas durante a moldagem da peça, geometria do molde,

retração não uniforme durante resfriamento da peça injetada ou durante a extração do ligante. A retração pode ser minimizada através do aumento da concentração de pó na carga injetável e da uniformidade e controle da temperatura do molde para liberação de tensões. Variação de densidade na peça também pode gerar microtrincas na peça injetada. Este defeito é o mais difícil de contornar [67]. A Figura 21 mostra uma amostra cerâmica com trinca superficial.

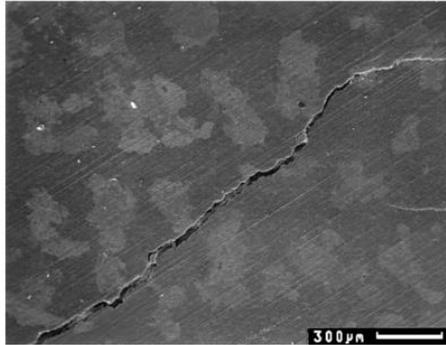


Figura 21: Trinca em uma peça cerâmica após extração térmica [68].

Anisotropia: Causado por heterogeneidade na composição da peça moldada. Diversas causas podem ser responsáveis [69]:

- Segregação entre ligante e pó causando não uniformidade na densidade;
- Liberação de tensões residuais;
- Orientação do ligante;
- Orientação das partículas de pó.

Jetting: É o fluxo não uniforme da carga injetável durante o preenchimento do molde. De acordo com PiCirillo e Lee [70] há dois tipos, o convencional e no estado sólido. O tipo convencional o fluxo pastoso move-se sem contato com a superfície da cavidade do molde, a velocidade do fluxo decresce e para antes do preenchimento completo do molde. Após o fluxo move-se em sentido reverso. Além do não preenchimento completo do molde, este defeito pode gerar porosidade na peça moldada. O tipo estado sólido a temperatura da carga injetável é insuficiente e a solidificação desta ocorre antes durante o preenchimento do molde. O primeiro tipo de defeito está associado à geometria do molde, mais especificamente na relação entre a área do canal de entrada do molde e a espessura do molde. Se a espessura do molde for muito superior em relação às dimensões do canal de entrada, as forças geradas pela tensão superficial e viscosa

serão insuficientes para superar a inércia do fluido. O segundo tipo de defeito é associado à temperatura de moldagem. Se a temperatura do molde for baixa, a viscosidade da carga injetável aumenta consideravelmente e gera falta de fluidez.

Bolhas: A formação de bolhas pode ocorrer durante a extração do ligante pelo aumento da pressão parcial do vapor aprisionado devido à degradação do polímero, que excede a pressão atmosférica [71]. A Figura 22 mostra uma amostra após a extração do ligante com bolhas.



Figura 22: Bolhas geradas após a extração do ligante. Também houve distorção na peça [71].

Separação entre pó e ligante: Pode haver durante o escoamento da carga injetável a segregação entre o pó e o ligante devido à baixa interação entre eles. A Figura 23 mostra o defeito gerado na região próxima ao canal de entrada do molde na peça injetada e não é eliminado após a sinterização da peça.

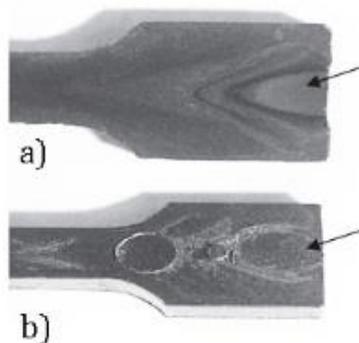


Figura 23: Segregação entre o pó e o ligante na região próxima ao canal de entrada no molde a) na peça injetada e b) e na peça após sinterização [72].

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Matéria-prima

3.1.1 Características do pó

O pó de ferro utilizado foi fornecido pela fabricante Sintez®. O grau máximo de impurezas no pó de ferro utilizado, conforme análise feita pelo fabricante é de 0,02 % C e 0,26% O. Foram realizadas as análises de microscopia eletrônica de varredura - MEV (Hitachi modelo TM-3000) para analisar o formato das partículas do pó, granulometria a laser (Cilas 1180) para a distribuição de tamanho das partículas e difração de raios X (Phillips modelo X'Pert MDP e tubo com radiação Cu K α) para identificar a(s) fase(s) presente(s).

3.1.2 Características dos componentes dos ligantes (*binder*)

Os materiais utilizados na composição química do ligante estão listados na Tabela 3. Foram avaliadas três composições de ligantes que contém borracha natural (BN) e ceras como componentes majoritários. A BN age como componente de suporte (*backbone*), isto é, que confere resistência mecânica à peça moldada após a injeção e durante a extração dos componentes de menor massa molecular e as ceras conferem fluidez à carga injetável. As ceras utilizadas foram a parafina (P) e a cera de carnaúba (CC). Além da BN e ceras, são adicionados em menor concentração o ácido esteárico, que melhora a interação química entre os componentes do ligante e o pó e o peróxido de dicumila para reticular a BN.

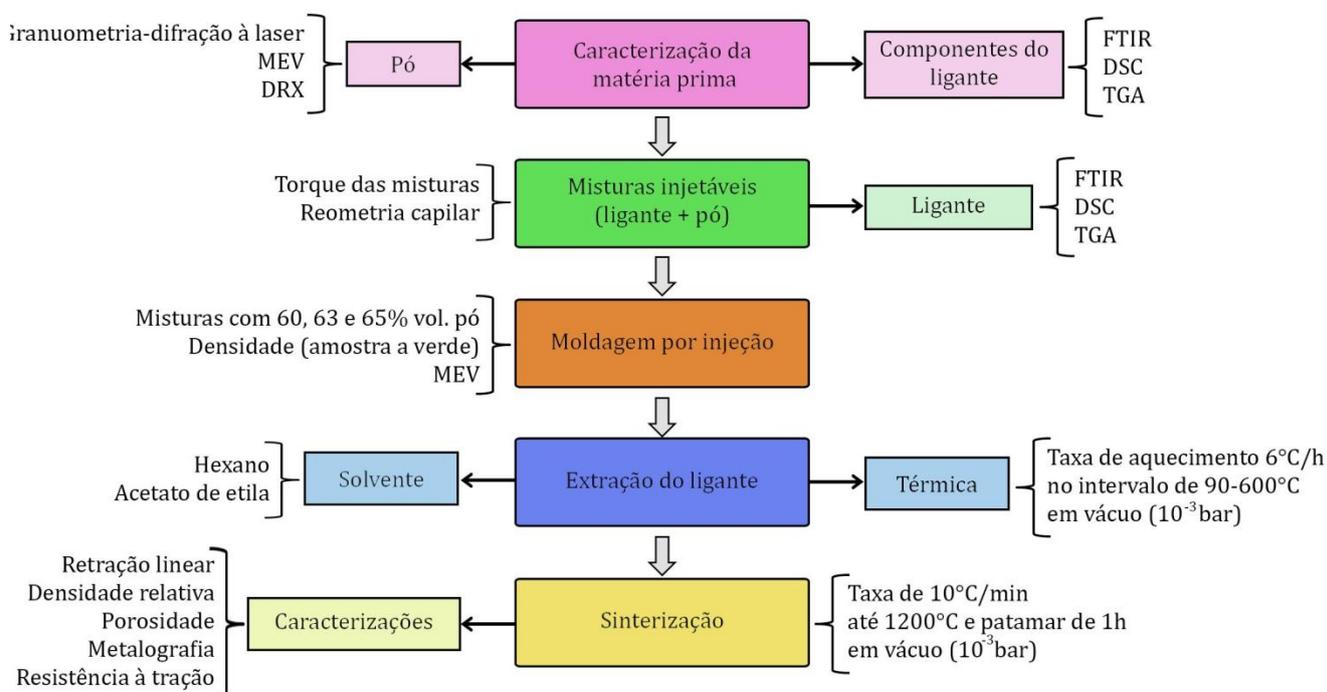
Tabela 3

Propriedades dos componentes dos ligantes.

Componente	Função	Fórmula química	Ponto de fusão (°C)	Densidade (g/cm ³)	Fornecedor
Latex de borracha natural (BN)	Componente primário ou de suporte (backbone)	C ₅ H ₈	-	0,96	Mafer Ind. E Com. De Artefatos de borracha, Farroupilha – BR Origem: Malásia
Parafina (P)	Componente secundário	C _n H _{2n+2}	55-65	0,90	Farmaquímica
Cera de carnaúba (C)	Componente secundário	C ₂₅ H ₅₁ COOC ₃₀ H ₆₁	82	0,99	GM Ceras – São Paulo-BR
Ácido esteárico (AE)	Lubrificante e surfactante	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH	65-68	0,94	Vetec, Rio de Janeiro – BR
Peróxido de dicumila (PD)	Agente reticulante	C ₁₈ H ₂₂ O ₂	41	1,02	Sigma-Aldrich, 98%

3.2 Metodologia Experimental

As etapas realizadas neste trabalho estão organizadas na sequência apresentada pelo fluxograma da Figura 24. O procedimento detalhado de cada etapa é descrito nos subcapítulos seguintes.

**Figura 24:** Fluxograma com as etapas do trabalho.

3.2.1 Cargas injetáveis (*feedstock*)

A carga injetável é composta pelo pó metálico mais o ligante polimérico que permite o processo de injeção. A influência do ligante nas propriedades das cargas injetáveis foi avaliada. Investigou-se ligante à base de borracha natural (BN) e as ceras de carnaúba (CC) e parafínica (P). Para tanto, três sistemas ligantes foram investigados: (i) BN e P (ligante BN/P), (ii) BN e C (ligante BN/C) e (iii) BN, C e P (ligante BN/P+CC). As proporções de BN e ceras (BN/Cera(s)) utilizadas foram (% em massa): 67/33 (relação BN:Cera(s) = 2:1), 50/50 (relação BN:Cera(s) = 1:1), e 40/60 (relação BN:Cera(s) = 2:3). Estas relações foram selecionadas com base nos resultados de estudos anteriores [2,3]. O percentual de ácido esteárico (AE) e peróxido de dicumila (PD) se mantem fixo em 5% em massa. De acordo com Rajan et al. [73] o valor de 5% de PD proporcionou melhores propriedades à BN. O fluxograma na Figura 25 demonstra esquematicamente os sistemas ligantes e concentrações dos componentes dos ligantes investigados. Para cada ligante foram preparadas cargas contendo 60, 63 e 65% em vol. de pó de ferro e foi analisada a moldagem por injeção das cargas injetáveis.

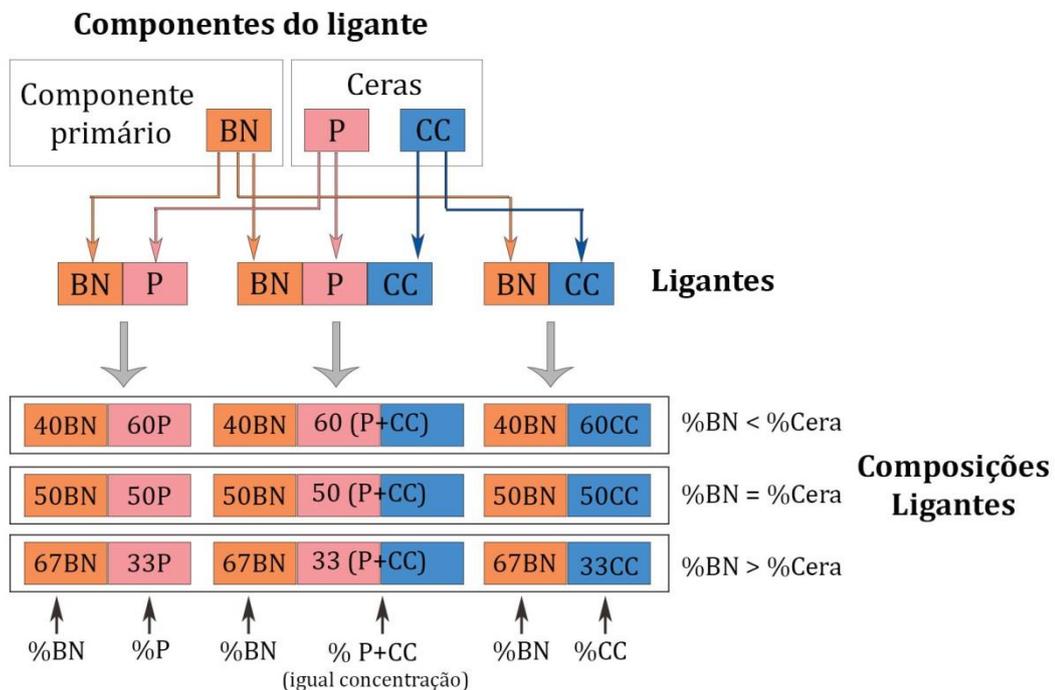


Figura 4: Sistemas ligantes utilizados. Para cada sistema são analisadas três concentrações de cera e BN.

3.2.2 Moldagem por injeção

A moldagem por injeção das cargas injetáveis foi realizada em uma injetora de bancada (Haake II, Thermo Scientific). Os parâmetros de injeção mantiveram-se constantes e são apresentados na Tabela 4. A determinação das temperaturas do molde e do cilindro foi baseada nas análises de DSC que são apresentadas no item 5.1 do capítulo Resultados. As pressões e tempos foram determinados experimentalmente.

Tabela 4

Parâmetros utilizados na moldagem por injeção das peças.

Parâmetro de injeção	
Temperatura do cilindro (°C)	120
Temperatura do molde (°C)	160
Pressão de injeção (Bar)	700
Pressão de recalque (Bar)	150
Tempo de injeção (s)	10
Tempo de recalque (s)	30

Uma vantagem observada ao ter utilizado um ligante contendo um polímero elastomérico é a facilidade em remover as peças injetadas do molde, pois a BN proporciona elasticidade à peça moldada. Isto facilita no projeto do molde (etapa 4), etapa complexa do processo MPI, pois dependendo da geometria deste, além de alterar o fluxo da carga injetável, pode dificultar a desmoldagem, causando a fratura da peça. Em contrapartida, por se tratar de um ligante elastomérico, é necessário que a carga injetável seja vulcanizada após preenchimento no molde. O material injetado, portanto, não pode ser re-injetado, como aplicado em ligantes à base de polímeros termoplásticos.

3.2.3 Extração do ligante

A extração dos ligantes foi realizada por duas rotas: Extração por solvente e extração térmica. O solvente utilizado foi o acetato de etila nas temperaturas de 50 e 60°C. As amostras foram imersas no solvente e o recipiente aquecido manteve-se fechado para evitar a sua evaporação. As amostras permaneceram por diferentes tempos com variação de 30 min até 4 horas de extração e a massa das amostras foi analisada em função do tempo de extração. Para cada amostra foram analisadas 3 réplicas. A extração térmica do ligante foi realizada em um forno (Sanchis) em

vácuo (10^{-3} bar) e foram utilizada taxa de aquecimento de $6^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ no intervalo de temperatura de 90 a 600°C .

3.2.4 Sinterização

A sinterização foi realizada nas amostras com extração térmica. Foi aplicado vácuo (10^{-3} bar) como proteção à oxidação do ferro. A taxa de aquecimento foi de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até a temperatura de 1200°C e tempo de permanência de 1 hora em vácuo (10^{-3} bar). Após a sinterização o resfriamento das peças foi no interior do forno até a temperatura ambiente.

3.2.5 Caracterizações

A análise de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier – **FTIR** (equipamento Perkin Elmer modelo Spectrum 1000) foi utilizada para analisar a composição dos ligantes. Utilizou-se o dispositivo FTIR-ATR (reflexão total atenuada) visando facilitar a preparação de amostra, o intervalo de número de onda foi de 600 a 4000 cm^{-1} e o ensaio foi realizado à temperatura ambiente.

Com a finalidade de determinar as **temperaturas de moldagem** por injeção foi utilizada a técnica de análise de calorimetria exploratória diferencial – DSC (Equipamento TA Instruments Q20) em atmosfera de N_2 a taxa de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

A massa molecular da borracha natural foi determinada por **cromatografia de Permeação em Gel (GPC)** no cromatógrafo Viscotek TDAmix, equipado com quatro colunas, as quais foram mantidas a 45°C . A borracha natural foi dissolvida em tetraidrofurano ($(\text{CH}_2)_4\text{O}$) (Synth) e injetados a uma taxa de $1\text{ml}/\text{min}$. O procedimento da análise foi executado conforme estabelecido na norma técnica ASTM D5296-97.

O **teor crítico de pó** de ferro para cada carga injetável foi determinado utilizando um misturador Haake Rheomix 3000p com rotor tipo blade acoplado com o módulo Haake Rheocord 252p. A temperatura do ensaio foi de 120°C , a velocidade do rotor de 50 rpm e foi analisada a variação do torque com a adição de pó de ferro. O intervalo de teor de pó analisada foi de $55\text{-}75\%$ vol.

O comportamento reológico das cargas injetáveis foi analisado pela técnica de **reômetria capilar** (Rheomix, CEAST). A relação entre o diâmetro (D) e comprimento (L) do capilar utilizado é de $L/D = 30$ e a temperatura do ensaio de

120°C, idêntica à que foi empregada no cilindro na etapa de moldagem por injeção das amostras. A taxa de cisalhamento analisada foi de 42-7000 s⁻¹.

A decomposição dos componentes do ligante e das amostras injetadas foi analisada através da **análise de termogravimetria** (TGA - TA Instruments modelo 2050). A massa inicial foi de 5 mg em atmosfera de N₂ com vazão de 50 ml.min⁻¹ e taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹ no intervalo de temperatura de 30-600°C.

A preparação das amostras dos ligantes e da BN para as análises de DSC e TGA foi realizada pela mistura dos componentes com 5% de peróxido de dicumila. As composições foram injetadas nas mesmas condições de temperatura e tempos utilizadas na moldagem por injeção das cargas injetáveis (Tabela 4). As pressões de injeção e de recalque foram reduzidas para 200 e 100 bar, respectivamente. A **microestrutura** das amostras injetadas foi observada pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV- JEOL JSM 6060).

Após a extração por solvente foi realizada as análises de TGA para determinar o percentual de ligante removido e a análise de MEV para avaliar a microestrutura das peças.

Foram analisadas as propriedades das amostras sinterizadas em que foi utilizada a extração térmica. Na análise de **densidade** foi utilizada o método de Archimedes de acordo com a norma ASTM B311 [74]. A **retração linear** foi mensurada em diferentes posições na amostra, conforme demonstrado na Figura 26.

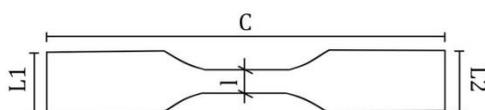


Figura 26: Dimensões da amostra no formato de corpo de prova para ensaio de tração: C é o comprimento, L1 é a largura da região próxima ao canal de injeção, L2 é a largura da região distante do canal de injeção e l é a região do pescoço do corpo de prova.

A retração linear (RL) foi determinada através da Equação 9:

$$RL(\%) = \frac{C_f}{C_0} \times 100 \quad (9)$$

Onde C₀ é o comprimento da amostra injetada e C_f é o comprimento da amostra sinterizada. A **resistência mecânica** das amostras foi mensurada pelo ensaio de tração (Instron), foi utilizada célula de carga de 50KN e taxa de ensaio de

1mm/min a temperatura ambiente. Para análise da **porosidade** e da(s) fase(s) presente(s) foi feita a preparação metalográfica. As amostras foram cortadas na região L1 ou L2 e embutidas em baquelite. Após foram lixadas nas lixas 200, 330, 600 e 1200 e polidas utilizando uma suspensão de alumina de 1 μm até remoção dos riscos na superfície. Na análise de porosidade foram utilizadas as imagens de microscopia óptica (Zeiss-Axio Scope A1) das amostras após o polimento em ampliações de 200 e 500 vezes e para contagem do tamanho dos poros, área total de poros por imagem e circularidade foi utilizado o *software* ImageJ®. As fases presentes na microestrutura das amostras foram reveladas após imersão por segundos em solução de ácido nítrico (2%) e analisadas em microscópio óptico.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados da investigação de cada etapa do processo MPI, tais como as propriedades do pó e dos componentes do ligante, as propriedades dos ligantes, das cargas injetáveis, o método de extração do ligante e o reflexo destas etapas nas propriedades do ferro após a sinterização.

4.1 Propriedades do pó de ferro

As características do pó utilizado influenciam a sua distribuição na peça moldada, na concentração crítica de pó na carga injetável, a retenção de forma da peça marrom e na densificação da peça durante a sinterização. Foi analisada a morfologia das partículas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), a distribuição de tamanho de partícula por granulometria por difração de laser e as fases por difração de raios-X.

A partir das imagens de MEV na Figura 27, pode-se observar que as partículas apresentam formato esférico, característica favorável à fluidez das cargas injetáveis.

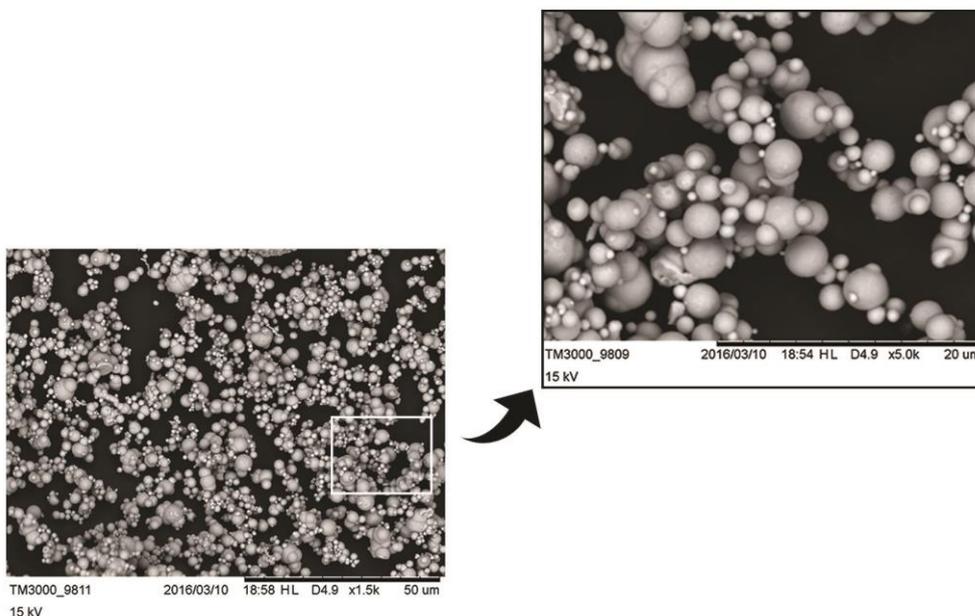


Figura 27: Imagens de MEV das partículas de ferro.

A distribuição de tamanho de partícula do pó está na Figura 28 e Tabela 5. O pó apresentou grande distribuição de tamanho de partícula o que auxilia em um melhor empacotamento das partículas, assim reduzindo a quantidade de poros na peça e aumenta a resistência mecânica das peças após extração do ligante, devido ao maior numero de pontos de contato entre as partículas. A Figura 29 mostra o difratograma do pó de ferro com os planos cristalográficos referentes à fase α . Na identificação foi utilizada a ficha JCPDS 65-4899.

Tabela 5

Distribuição de tamanho de partícula de ferro

Distribuição de tamanho de partícula	D ₁₀	D ₅₀	D ₉₀	D _{médio}
Tamanho (μm)	2,59	6,40	12,65	7,10

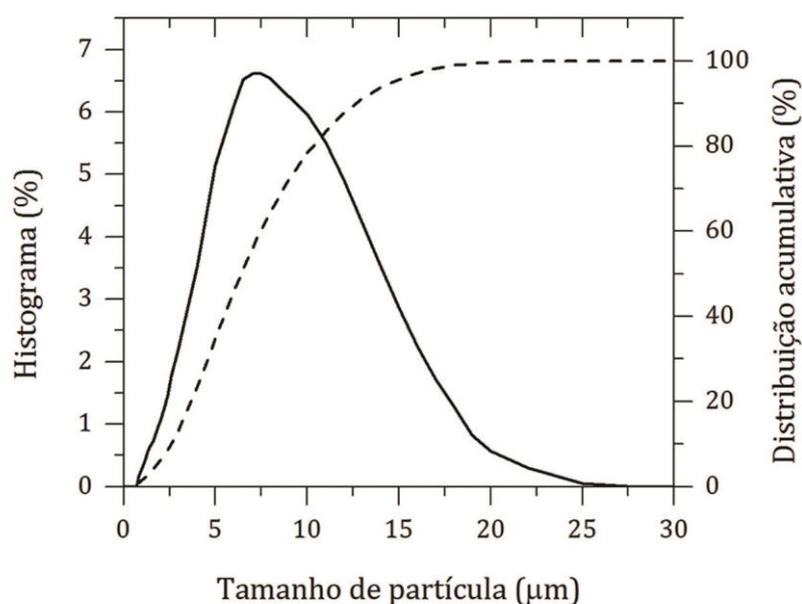


Figura 28: Distribuição de tamanho de partícula de ferro.

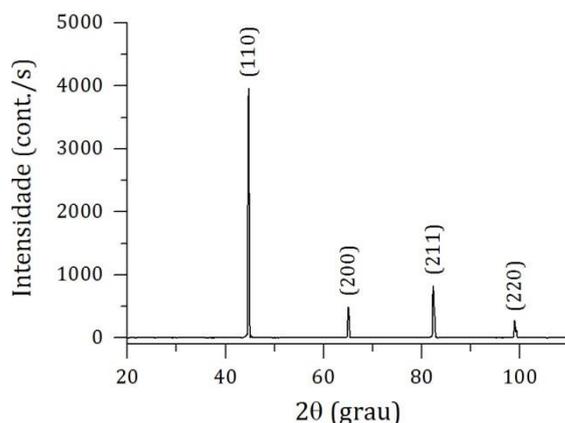


Figura 29: DRX do pó de ferro.

4.2 Propriedades dos ligantes

Distribuição e massa molecular da BN

A BN é um polímero natural que apresenta grande variação na sua massa molecular. Para identificar a massa molecular do lote de BN utilizado foi realizada a análise de cromatografia de permeação em gel (GPC) as massas moleculares estão descritas na Tabela 6.

Tabela 6

Distribuição da massa molecular da BN.

Massa molecular	Valor
Mn (g.mol ⁻¹)	294,34
Mw (g.mol ⁻¹)	720,425
IPD	2,44

Legenda: Mn = massa molecular numérica média, Mw = massa molecular mássica média, IPD=índice de polidispersividade (Mw/Mn)

A BN apresentou alta distribuição de massa molecular, pois o índice de polidispersividade (IPD) foi superior a 2. A BN é um polímero natural, por isso é esperado que apresentasse uma grande distribuição de tamanho de cadeia, como confirmado pelo valor de IPD. De acordo com Vayasse et al. [75] a BN proveniente da *Hevea brasiliensis* pode apresentar valor de IPD superior a 8 e possui alta massa molecular média ($150,000 < Mn < 300,000 \text{ g.mol}^{-1}$).

FT-IR

As características dos ligantes influenciam nas propriedades das cargas injetáveis, tais como as temperaturas de processamento e homogeneidade da mistura. A densidade, presença de arranjo cristalino, as temperaturas de transformação e a interação entre seus componentes são aspectos analisados para cada ligante assim como seus componentes. A análise de FTIR foi utilizada para identificar a presença dos componentes no ligante, assim como para analisar a natureza das interações entre seus componentes. A Tabela 7 apresenta as bandas de absorção presentes nos espectros de infravermelho dos componentes do ligante.

Tabela 7

Bandas de absorção de infravermelho dos componentes do ligante.

Componente	Vibração	Frequência (cm ⁻¹)	Referência
BN	vOH	3406	[76]
BN _{PD}	vC=C-H	3036	[37] [77]
BN, BN _{PD} , P, CC	v _{assim} C-H (CH ₃)	2960	[37] [77] [78] [79]
BN, BN _{PD} , P, CC	v _{assim} C-H (-CH ₂ -)	2918	[37]
BN, BN _{PD} , P, CC	v _{sim} C-H (-CH ₂ -)	2847	[77]
BN _{PD}	v _{assim} C-H (-CH ₂ -)	2724	[77]
BN _{PD} , CC	vC=O	1735	[80] [81]
BN _{PD}	vC=O	1703	[76]
BN	vC=C	1652	[37] [77] [78]
P	δ-CH ₂ -, ρ-CH ₃	1460	[37] [77] [78] [82]
BN, BN _{PD}	δ-CH ₂ -	1430	[37] [78]
BN, BN _{PD}	δ-CH ₂ -	1372	[37] [78]
P	δ-CH ₃	1377	[82]
BN, BN _{PD}	δ-CH ₃	1303	[77]
BN, BN _{PD}	C-O	1260	-
BN, BN _{PD}	ω-CH ₂ -	1217	[77]
CC	O-C-O	1166	[80] [81]
BN	vC-C + ω-CH ₂ -	1129	[77]
BN, BN _{PD}	τ-CH ₂ -	1090	[77]
BN, BN _{PD}	ρC-H (CH ₃)	1030	[37] [77]
BN _{PD}	vC-C	936	[77]
BN _{PD}	δ-C=CH ₂	890	[83]
BN, BN _{PD}	δ-C=C-H	835	[37] [77] [78]
BN _{PD}	ρ-CH ₂ -	760	[84]
BN _{PD} , P, CC	ρ-CH ₂ -, ρ-CH ₃	715-732	[82]
BN _{PD}	ρ-CH ₂ -	695	[84]

Legenda: assim=assimétrico, sim=simétrico, v=estiramento, δ=deformação angular simétrica no plano, ω= deformação angular simétrica fora do plano, τ=deformação angular assimétrica fora do plano, ρ= deformação angular assimétrica no plano.

Analisaram-se as mudanças químicas ocasionadas pela vulcanização da borracha natural. A Figura 30 contém os espectros de infravermelho da borracha natural sem vulcanização (BN) e após vulcanização com peróxido de dicumila (BN_{PD}).

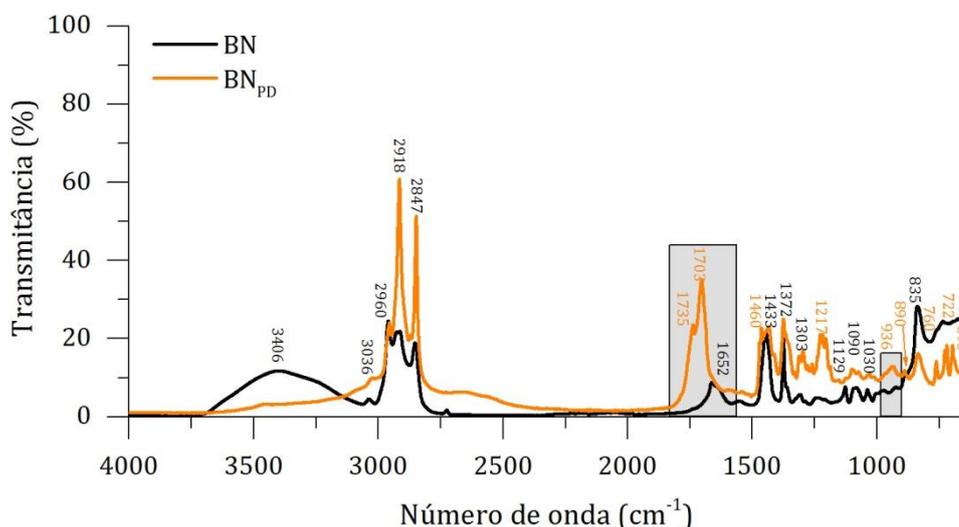


Figura 30: Espectros no infravermelho da borracha natural antes (BN) e após vulcanização com peróxido de dicumila (BN_{PD}).

A BN e BN_{PD} apresentam espectros similares, contendo algumas diferenças nas bandas de absorção que serão comentadas. A BN apresentou uma larga banda na faixa de 3100-3600 cm⁻¹ devido às ligações hidroxilas (νOH) que não pertence à aos grupos do poliisopreno [76] e sim a proteínas, mono e dipetídeos presentes na BN [85]. Há uma banda de absorção em 1703 cm⁻¹ na BN_{PD} que não é presente no espectro da BN e é originada pela oxidação da borracha durante a vulcanização [76] [86] gerando grupos carbonilas. De acordo com Metherell [87] a maior eficiência de reticulação da vulcanização com peróxidos é alcançada na ausência de oxigênio, pois radicais do peróxido reagem com oxigênio e causar oxidação. Uma banda de baixa absorção é observada em 890 cm⁻¹ nos espectros da BN e BN_{PD} e é referente aos grupos 3,4 isopreno (δ-C=CH₂). As bandas relativas ao trans-1,4 isopreno não foram encontradas no espectro da borracha [83].

As mudanças observadas como consequência da vulcanização foram nas bandas de absorção em 1652 cm⁻¹ e 936 cm⁻¹. A primeira é presente somente na BN e é referente ao estiramento das unidades 1,4 cis do dieno (νC=C). A segunda banda é presente em ambas, entretanto sua intensidade aumenta na BN_{PD}. Esta banda é

relacionada ao estiramento das ligações C-C (ν C-C) formadas durante a vulcanização. Estas mudanças geradas estão relacionadas com as estruturas geradas na vulcanização por peróxido, que variam na posição dos grupos metila e do carbono alifático quaternário [36], conforme apresentado na Figura 31. É possível que o tipo de estrutura predominante na BN_{PD} seja o tipo presente na Figura 30b, em que ocorre a cisão da ligação do dieno, sem que haja a sua migração para posições vizinhas e com o aumento das ligações C-C. É possível que o mecanismo de reticulação da BN_{PD} tenha sido via a rota II (figura 7 - capítulo 2) em que ocorre a adição de radicais derivados do peróxido para a ligação dupla.

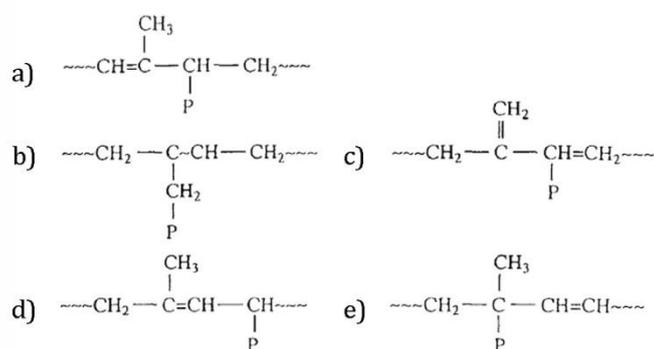


Figura 31: Possíveis estruturas formadas na vulcanização da BN por peróxido (P=cadeia polimérica) [36].

Os espectros de infravermelho da P e da CC estão na Figura 32. No espectro de infravermelho da parafina foram observadas somente bandas de absorção referentes aos grupos $-\text{CH}_2-$ e $-\text{CH}_3$, comum em olefinas. Três picos de absorção em 2960, 2920 e em 2846 cm^{-1} são referentes ao estiramento (ν C-H) das ligações C-H. Em 1460 cm^{-1} há dois picos que ocorrem também entre 715-732 cm^{-1} e são relacionadas à vibração de deformação angular simétrica no plano (δ -C-H) dos grupos CH_2 que estão em cadeias contendo no mínimo quatro grupos metilenos. A cera de carnaúba apresentou bandas de absorção referentes ao estiramento dos grupos C-H em 2961, 2920 e 2851 cm^{-1} e a deformação dos grupos CH_2 em 1460 cm^{-1} referente aos grupos $-\text{CH}_2-$ e $-\text{CH}_3$, entretanto apresentou absorção menor do que na P por causa da quantidade inferior de hidrocarbonetos. Bandas de absorção de alta intensidade referentes aos grupos ésteres foram encontradas em 1735 (ν C=O) e 1166 cm^{-1} (ν C-O).

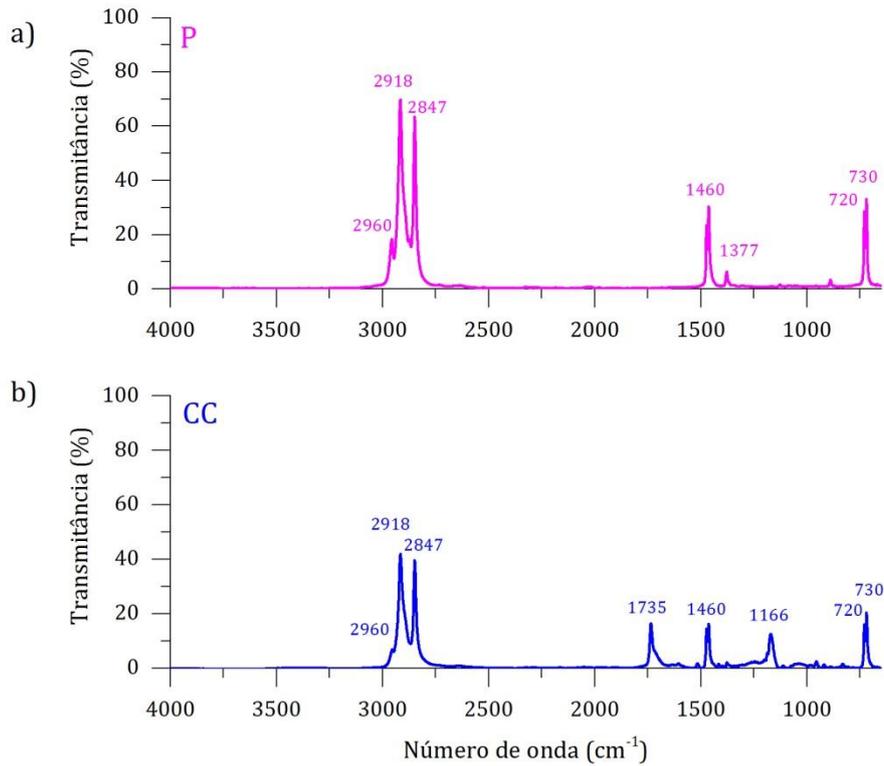


Figura 32: Espectros no infravermelho da a) P e b) CC.

Foram analisados os espectros de infravermelho dos ligantes BN/P, BN/CC e BN/P+CC variando a concentração de BN e ceras, conforme apresentado na Figura 33 os espectros de infravermelho no intervalo de 2000-650 cm⁻¹, região em que são observadas as principais mudanças no espectro de infravermelho.

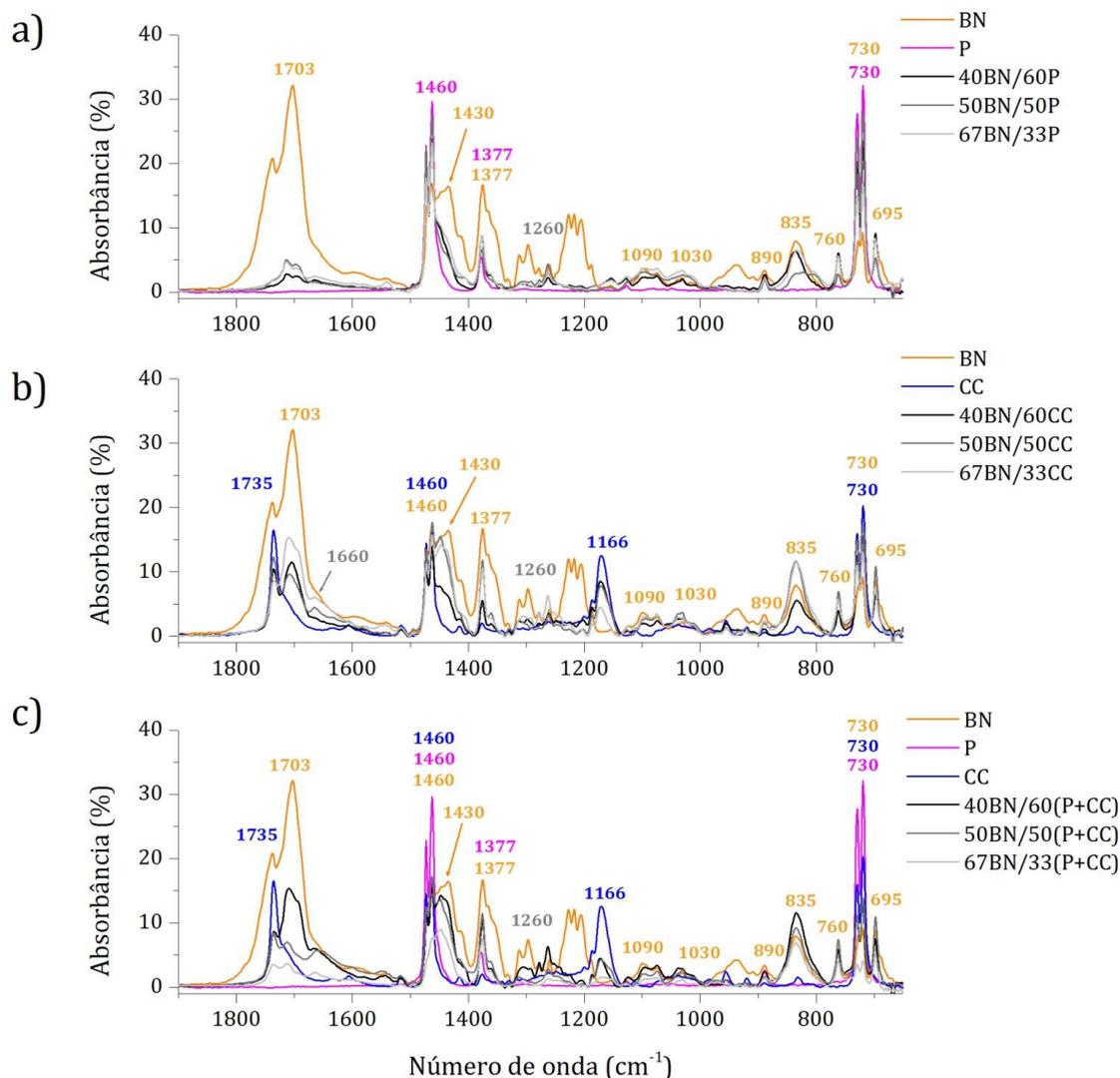


Figura 33: Espectros no infravermelho parciais (2000-650 cm⁻¹) dos ligantes a) BN/P, b) BN/CC e c) BN/(P+CC) no intervalo de número de onda de 2000-650 cm⁻¹.

A banda de absorção em 1260 cm⁻¹ presente em baixa intensidade no espectro da BN e BN_{PD} é referente ao ácido esteárico presente na composição do látex. Esta banda apresentou aumento na absorção nos ligantes, o que se deve à adição de 5% em massa de ácido esteárico à sua formulação. Além disso, os espectros de infravermelho dos ligantes não apresentaram algumas bandas de absorção que são observadas na BN, em 1303, 1217 e 936 cm⁻¹. As duas primeiras são relacionadas à deformação angular simétrica no plano do grupo CH₃ (δ -CH₃) e à deformação angular simétrica fora do plano do grupo CH₂ (ω -CH₂-), respectivamente. A última banda é atribuída à ligação C-C (ν_{C-C}), que é relacionada ao aumento da reticulação da borracha. Entretanto, a banda de absorção referente à ligação C=C em 1652 cm⁻¹

não é presente no espectro dos ligantes. Pode-se supor que os componentes do ligante podem interferir na vulcanização da BN e causar a mudança na reticulação da borracha.

Os espectros de dos ligantes BN/P (Figuras 33a) apresentaram as bandas de absorção da parafina e a sua absorção aumentou com o aumento da concentração de P no ligante. Houve a redução da absorção da banda da BN em 1703 cm^{-1} , que é atribuída a oxidação da BN e o aumento da P no ligante contribuiu para esta redução. Outra banda que apresentou significativa redução de absorção foi em 1430 cm^{-1} , referente à ligação de grupos metílicos ($\delta\text{-CH}_2\text{-}$). Os ligantes BN/C (Figuras 33b) apresentaram todas as bandas de absorção associadas à CC, assim como as ceras P e CC estão presentes nos ligantes BN/P+CC (Figuras 33c). Nos ligantes BN/CC e BN/P+CC com proporção de BN de 50 e 67% massa foi observada a banda de absorção da ligação C=C. Isto indica que o tipo de estrutura nas cadeias da BN após reticulação varia de acordo com a proporção de BN e ceras no ligante. A banda subtraída nos ligantes BN/P em 1430 cm^{-1} esta presente nos ligantes BN/CC e BN/P+CC, o que pode indicar certa interação entre a BN e P.

DSC

As temperaturas em que ocorrem os eventos térmicos dos componentes do ligante podem ser alteradas devido a interação entre eles. Além disso, identificar as temperaturas de transformação orienta a seleção dos parâmetros de temperaturas utilizadas na etapa de moldagem por injeção. Para isso foi utilizada a técnica de DSC para cada componente isolado e para os ligantes.

A curva de DSC da BN_{PD} é apresentada na Figura 34. Há um ponto de deflexão da curva em -63°C referente à temperatura de transição vítrea (Tg). O valor da Tg da BN é influenciado pelos isômeros cis e trans presentes na sua composição química, quanto maior a concentração de isômeros trans maior é o valor da sua Tg. O valor de Tg em $-61,3^\circ\text{C}$ é atribuído à composição de 76% cis-1,4; 16% trans-1,4 e 8% de 3,4 [88]. Todavia, não foram encontradas bandas de absorção nos espectros de infravermelho das unidades trans-1,4. O pico exotérmico com início em 150°C e temperatura máxima em $186,8^\circ\text{C}$ é atribuído à vulcanização da BN.

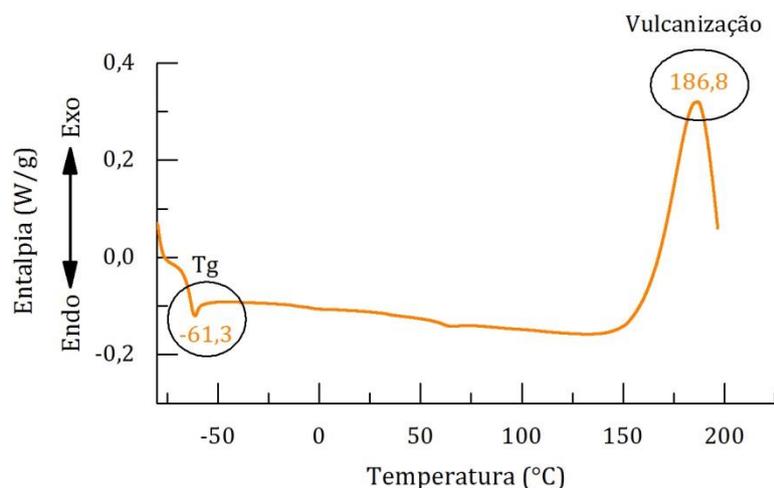


Figura 34: Curvas de DSC do BN. A temperatura de transição vítrea é de $-61,3\text{ °C}$ e a vulcanização inicia em 150 °C e apresenta temperatura máxima em $186,8\text{ °C}$.

Os termogramas de DSC dos ligantes são apresentados na Figura 35 e as principais temperaturas de transformação observadas são apresentadas na tabela 8. A P apresentou dois picos endotérmicos em $47,3$ e $62,7\text{ °C}$ que são associados à transformações sólido-sólido e sólido-líquido respectivamente. A transformação sólido-sólido é observada abaixo da temperatura de fusão e ocorre pela transição cristalina de ortorrômbica para hexagonal [89]. A CC apresentou um pico de T_m em $82,9\text{ °C}$.

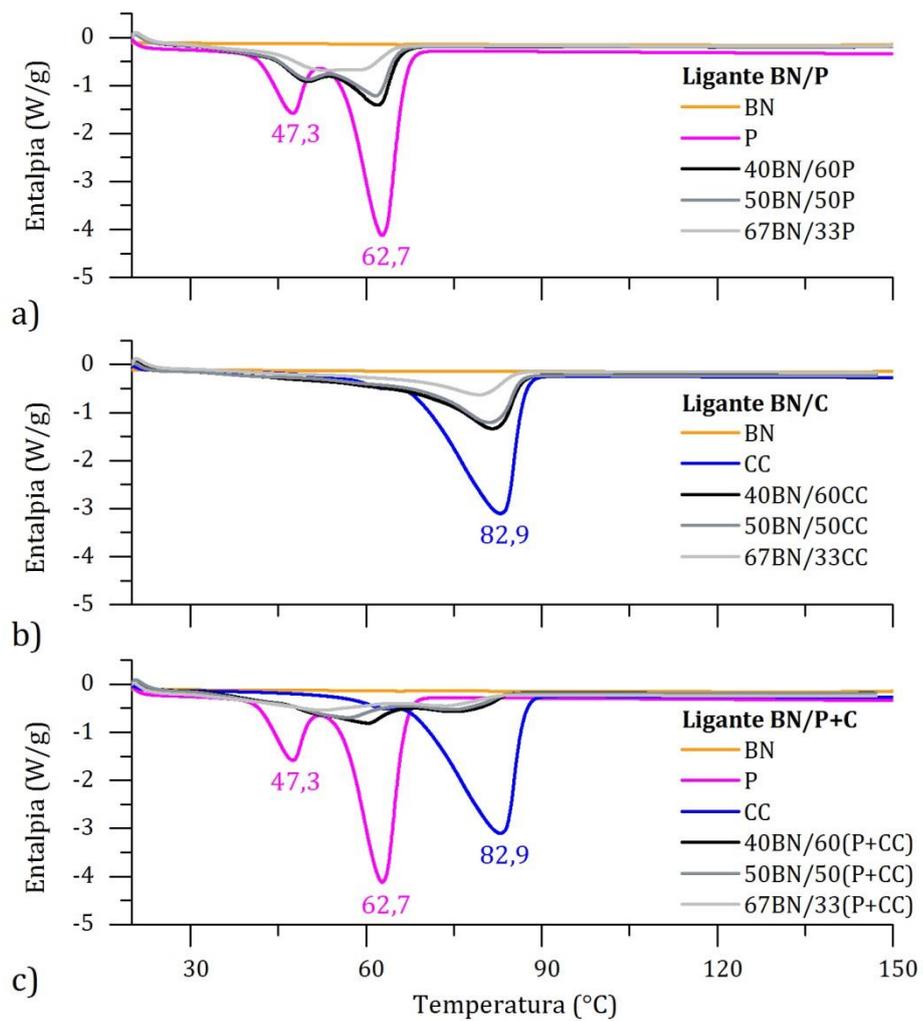


Figura 5: DSC dos ligantes a) BN/P, b) BN/CC e c) BN/P+CC.

Tabela 8

Temperaturas e entalpias dos eventos térmicos dos componentes e dos ligantes.

Material	Temperatura (°C)	Evento	$\Delta H(J.g^{-1})$
Componente do ligante	P	47,3	T_{s-s}
	P	62,7	T_m
	CC	82,9	T_m
	BN	-61,3	Tg
		186,86	reticulação
Ligante BN/P	40BN/60P	50,1	T_{s-s} (P)
		61,9	T_m (P)
	50BN/50P	50,2	T_{s-s} (P)
		61,6	T_m (P)
	67BN/33P	53,5	T_{s-s} (P)
		58,9	T_m (P)
Ligante BN/CC	40BN/60CC	81,6	T_m (CC)
	50BN/50CC	81,0	T_m (CC)
	67BN/33CC	79,4	T_m (CC)
Ligante BN/P+CC	40BN/60(P+CC)	60,3	T_m (P)
		75,6	T_m (CC)
	50BN/50(P+CC)	57,2	T_m (P)
		75,0	T_m (CC)
	67BN/33(P+CC)	53,0	T_m (P)
		73,7	T_m (CC)

Legenda: Tg = Temperatura de transição vítrea, T_{s-s} = transição de fase cristalina, T_m = Temperatura de fusão.

Nos termogramas de DSC dos ligantes BN/P pode-se observar os picos referentes da P e da BN. O aumento da proporção de BN no ligante causou o aumento da temperatura de transformação sólido-sólido. No ligante com maior teor de BN (67BN/33P) os picos de mudança de fase e de fusão sobrepuseram-se. Nesta condição a parafina apresenta solubilidade parcial na BN [90].

No sistema ligante BN/CC, o comportamento da T_m referente à CC nos ligantes foi semelhante aos 40BN/60P e 50BN/50P, em que apresentou pequena variação, o que mostra que a CC não é solúvel à BN nas relações BN e CC estudadas.

Os ligantes BN/P+CC apresentaram picos, um referentes à P e o outro a CC. Os dois picos da P estão sobrepostos e a temperatura deste decresce com o aumento de BN no ligante. O pico referente à CC mantém-se na mesma temperatura para todas as proporções de BN e ceras investigadas, entretanto a temperatura deste nos ligantes apresentou uma redução em relação à CC isolada.

Em todos os ligantes foi observada a redução da entalpia de fusão da P e CC comparado ao componente isolado e com o seu decréscimo na composição do ligante. Os resultados de DSC confirmaram a análise de FTIR, em que a P apresenta

solubilidade parcial e a CC é insolúvel à BN. Também se pode observar que as ceras interagem entre si, pois a transformação sólido-sólido da P não é observada no ligante BN/P+CC. Powers et al. [91] avaliaram o comportamento térmico da mistura binária das ceras P e C e foi observado que a CC tem influencia sobre a entalpia da transição sólido-sólido da P, o que demonstra que há interação entre elas.

Com base nos resultados de DSC foram estabelecidas as temperaturas do cilindro e do molde. A temperatura adotada no cilindro foi 120 °C, temperatura suficiente para que haja fusão da cera e parafina e não inicie a vulcanização prematura da borracha natural, levando em consideração que a carga não permanece no cilindro por até 10 min [87]. A temperatura selecionada do molde foi de 170 °C para que haja a vulcanização completa da borracha [73].

4.3 Propriedades das cargas injetáveis

Teor crítico de pó (ϕ_c)

O teor crítico de pó (ϕ_c) é o teor máximo de pó, em volume, que pode ser adicionado na carga injetável. O teor de pó da carga injetável é crucial às propriedades finais da peça. Quanto maior o teor de pó adicionado à carga injetável, menor é a retração, maior densidade e resistência mecânica da peça sinterizada. De acordo com German e Bose [1] o teor de pó ideal é de 2-5% abaixo do valor de ϕ_c para evitar que variações na composição das cargas de um lote a outro ocasionem defeitos, caso o ϕ_c seja ultrapassado.

Acima de ϕ_c a peça moldada apresenta aumento de porosidade, esta não é totalmente removida durante a sinterização e causa o aumento da porosidade da peça sinterizada [92], o que pode comprometer a densidade e resistência mecânica. Pode ocorrer também da carga injetável apresentar alta viscosidade, o que torna inviável a moldagem por injeção.

Para estimar o ϕ_c das cargas injetáveis foram utilizados os métodos de análise do torque e densidade das peças injetadas. A Figura 36 mostra a variação do torque em função do teor de pó em % vol. (ϕ) para as cargas contendo os ligantes BN/P (Fig. 35a), BN/CC (Fig. 35b) e BN/P+CC (Fig. 35c).

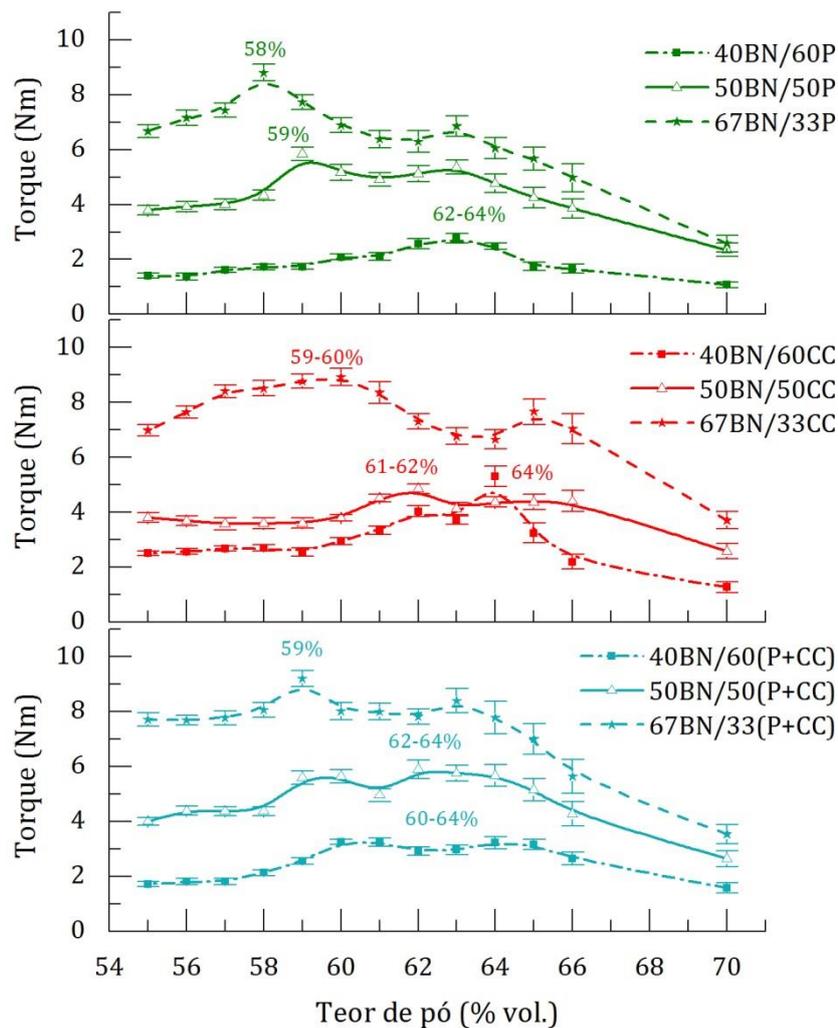


Figura 36: Variação do torque com o teor de pó das cargas injetáveis a) BN/P, b) BN/CC e c) BN/P+CC. Para todas as cargas o aumento da concentração de BN causou uma brusca queda do ϕ .

Conforme as curvas da variação do torque com o teor de pó pode-se observar que a viscosidade das cargas aumenta com o aumento de pó, até alcançar um valor máximo, quando alcança o ϕ_c . Após este valor ser alcançado, o aumento do teor de pó causou a redução da viscosidade, que pode ser observada pela redução do torque. Após alcançar ϕ_c o pó em excesso adicionado permanece na forma livre, sem se misturar ao ligante, o que leva a redução da coesão da mistura. Além deste fator, pode haver entrada de ar na carga injetável [93].

O torque das cargas injetáveis aumentou com a concentração de BN no ligante. O aumento da proporção do componente polimérico (*backbone*) no ligante gera o aumento da viscosidade devido à sua alta massa molecular em comparação às

ceras, que apresentam baixa massa molecular. O mesmo comportamento foi observado com o aumento do teor de polipropileno (PP) em relação à parafina na carga injetável de alumínio [94].

O teor crítico de pó não pode ser estimado precisamente em algumas cargas injetáveis, pois o valor máximo de torque ocorreu em um intervalo de valores de ϕ . Por exemplo, na carga injetável 40BN/60(P+CC) o valor do torque não variou significativamente no intervalo entre 60-64% vol. de pó. De acordo com Kong et al. [95] o método de análise do torque com o aumento contínuo de pó gera baixos valores de torque, o que torna difícil distinguir a zona de transição em que ocorre a mudança de torque e assim determinar precisamente o valor de ϕ_c . De acordo com os mesmos, o procedimento mais apurado de determinar o ϕ_c é preparar cargas com os diferentes teores de pó e obter a curva de torque em função do tempo para cada uma destas cargas. Apesar de este procedimento apresentar resultados mais precisos, é demandada uma elevada quantidade de matéria-prima e tempo de ensaio. De acordo com Shengjie et al. [96], a análise do ϕ_c através do torque das cargas injetáveis é impreciso, pois a variação do torque em teores de pó próximo ao ϕ_c são pequenas e dificulta a interpretação dos resultados.

O intervalo de valores de ϕ_c nos ligantes BN/CC são superiores aos ligantes BN/P, para as proporções de BN superior e igual às de cera. Na proporção de cera superior à de BN, o ϕ_c manteve-se na mesma faixa, que foi entre 62-64% vol. para 40BN/60P e 64% vol. para a 40BN/60CC. Nos ligantes BN/P+CC o valor de ϕ_c para 40BN/60(P+CC) apresentou maior intervalo, de 60-64% vol. de pó e não pode ser definido seu comportamento em relação às outras composições ligante. Para os ligantes 50BN/50(P+CC) e 67BN/33(P+CC) os valores de ϕ_c foram similares aos ligantes 50BN/50CC e 67BN/33CC, respectivamente. Com base nestes resultados é possível afirmar que a CC proporcionou o aumento de ϕ_c . A sua adição melhorou a interação com as partículas de ferro, devido à sua natureza química que é composta majoritariamente por grupos polares e, assim, proporciona melhor interação entre pó e ligante. Apesar de P apresentar maior interação química com a BN, ambas P e BN são apolares, o que dificulta a interação do ligante com as partículas de ferro.

Reologia das cargas injetáveis

A fluidez ou o escoamento da carga injetável é uma propriedade fundamental na avaliação do seu comportamento durante a moldagem por injeção, pois determina o modo de escoamento e a obtenção de peças injetadas. Diversos fatores como as características do pó, composição do ligante e a interação entre eles interferem diretamente na fluidez da carga injetável.

No processo de moldagem por injeção são utilizadas altas taxas de cisalhamento e um método utilizado para avaliar a viscosidade de suspensões concentradas para o processo MPI é a reometria capilar, pois fornece a variação da viscosidade em função da taxa de cisalhamento e pode ser aplicada uma ampla faixa de intervalo de taxas de cisalhamento. Além disso, durante a moldagem por injeção a carga injetável é forçada a escoar até preencher a cavidade do molde. As mudanças das seções do cilindro, canal de entrada do molde e cavidade do molde geram variações na taxa de cisalhamento na carga injetável durante o escoamento [97].

Inicialmente foi analisado o efeito do ligante na viscosidade das cargas injetáveis. O teor de pó foi mantido em 60% vol. e a temperatura em 120 °C. A variação da viscosidade em função da taxa de cisalhamento das cargas injetáveis é apresentada na Figura 37.

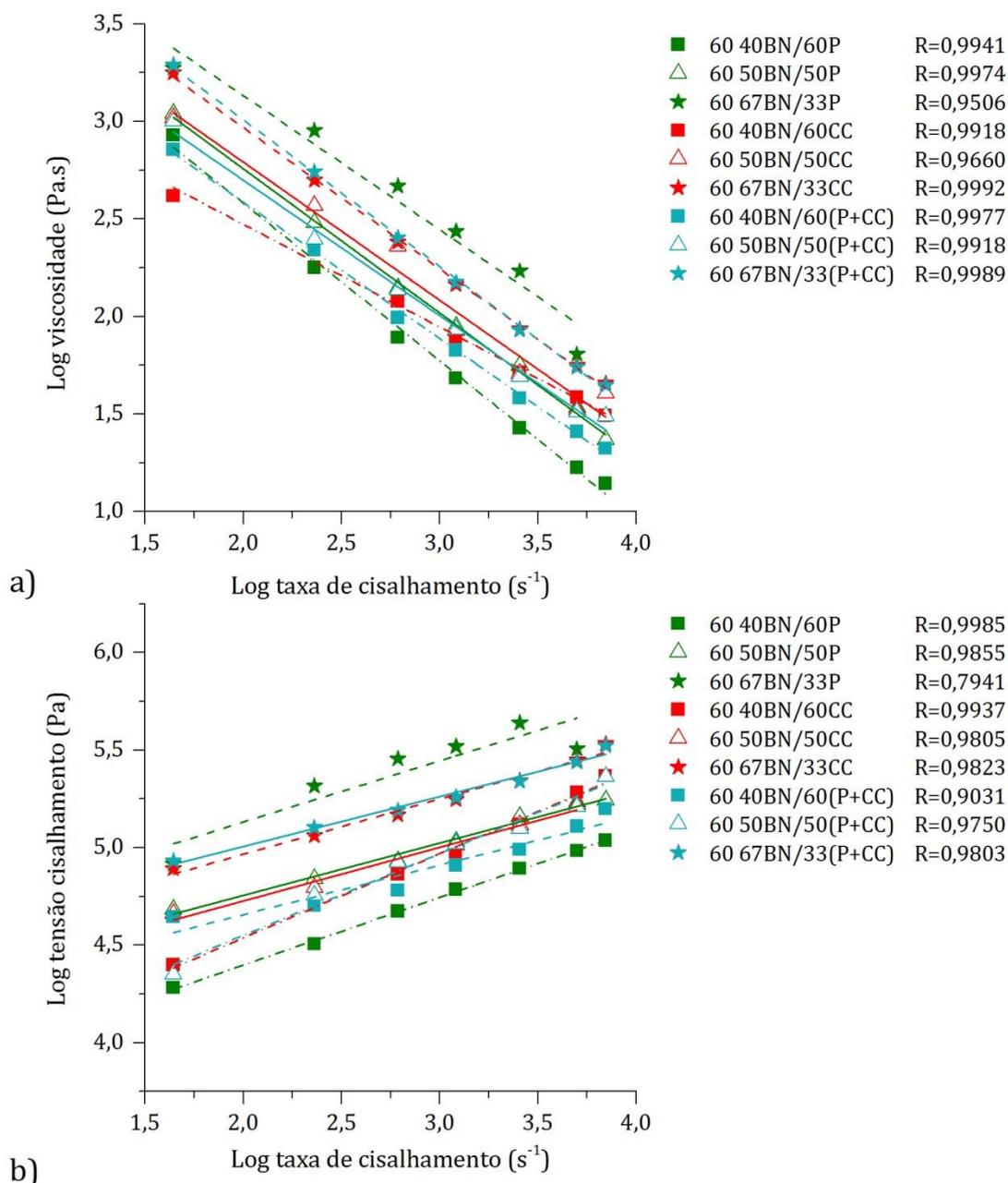


Figura 37: a) Viscosidade em função da taxa de cisalhamento e b) tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento das cargas injetáveis contendo 60% em vol. A temperatura de análise foi de 120 °C.

A taxa de cisalhamento aplicada no processo MPI varia na faixa de 10^2 - 10^3 s^{-1} [38,98]. É indicado que a carga injetável tenha viscosidade menor do que 1000 Pa.s nesta faixa. Os valores de viscosidade em 100 s^{-1} (η_{100}) e 1000 s^{-1} (η_{1000}) estão contidos na Tabela 9. Observou-se que o valor de η_{100} das cargas contendo ligantes com concentração de BN superior à de cera ultrapassou o limite indicado na literatura, independente do tipo de cera utilizada. O valor de η_{1000} foi abaixo do

valor limite para todos os ligantes. Este efeito pode demonstrar que, dependendo da variação da taxa de cisalhamento, as cargas contendo maior proporção de BN do que ceras podem não preencher completamente o molde.

Tabela 9

Propriedades reológicas das cargas injetáveis com a variação da composição do ligante.

Carga injetável	η_{100} (Pa.s)	η_{1000} (Pa.s)
60-40BN/60P	648	61
60-50BN/50P	857	111
60-67BN/33P	1581	356
60-40BN/60CC	350	74
60-50BN/50CC	809	107
60-67BN/33CC	1252	165
60-40BN/60(P+CC)	566	81
60-50BN/50(P+CC)	777	107
60-67BN/33(P+CC)	1528	194

As viscosidades η_{100} e η_{1000} reduziram-se com o aumento da proporção de cera no ligante. Apesar da BN apresentar comportamento pseudoplástico [99], por possuir alta massa molecular, o que contribui significativamente para o aumento da viscosidade das cargas injetáveis. As ceras, entretanto, possuem cadeias pequenas e atuam como lubrificante durante o escoamento, assim reduzindo a viscosidade das cargas injetáveis. O aumento da viscosidade ocasionado pelo aumento da proporção de BN no ligante também pode ser observado pelos resultados de torque das cargas injetáveis. Quanto menor a viscosidade da carga injetável, melhor é o escoamento e o preenchimento completo do molde.

A viscosidade das cargas com os diferentes tipos de ligante BN/P, BN/CC e BN/P+CC foi semelhante nas composições em que a cera está em maior e igual proporção à BN. Nas composições em que a proporção de BN é superior à de cera, a viscosidade variou com o tipo de cera utilizada. A carga 60-67BN/33P apresentou maior viscosidade para todas as taxas de cisalhamento utilizadas, seguida pelas cargas 60-67BN/33(P+CC) e 60-67BN/33CC. A presença da CC no ligante melhorou a adesão do ligante com as partículas do pó, visto que, conforme relatado por Bleyan [100], ligantes à base de poliolefinas apresentam relativamente alta viscosidade devido à baixa adesão a pós com superfície das partículas. Além disso, moléculas polares formam pontes de hidrogênio com a

superfície de pós metálicos e cerâmicos por interações ácido-base, que aumentam a sua dispersão [20].

Em relação ao comportamento reológico, todos os ligantes utilizados são pseudoplásticos, em que a viscosidade decresce com o aumento da taxa de cisalhamento. Este comportamento é um dos requisitos para uma carga injetável [1,38,101], pois no processo MPI são aplicadas altas taxas de cisalhamento. A redução da viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento ocorre devido à orientação e ordenamento das partículas e das moléculas do ligante em direção ao fluxo [55]. O comportamento pseudoplástico apresenta uma relação entre a tensão e taxa de cisalhamento, conhecido como lei das potências e descrito pelo modelo de Hershel Bulkley com a adição de uma tensão de escoamento inicial (τ_y), conforme apresentado na Equação 10:

$$\tau = \tau_y + k(\dot{\gamma})^n \quad (10)$$

Onde τ é a tensão de cisalhamento, $\dot{\gamma}$ é a taxa de cisalhamento, k é uma constante de consistência e n é o índice de comportamento do fluido e indica o grau de sensibilidade da viscosidade com a variação da taxa de cisalhamento. Para cargas injetáveis com comportamento pseudoplástico o valor de n é menor que 1. Acima de 1 a carga apresenta o comportamento dilatante, que deve ser evitado, pois pode haver segregação entre o pó e o ligante na peça injetada [102] ou até a falta de fluidez, dependendo das condições de moldagem e da viscosidade alcançada. Se n for igual a 1 a carga apresenta comportamento Newtoniano, em que a viscosidade é constante e independe da taxa de cisalhamento aplicada. O valor de n foi determinado pelo coeficiente angular das regressões lineares de log da tensão de cisalhamento versus log taxa de cisalhamento (Figura 36b) e são apresentados na Figura 38, em que mostra a relação de n com o tipo de ligante e proporção de BN e cera(s) no ligante.

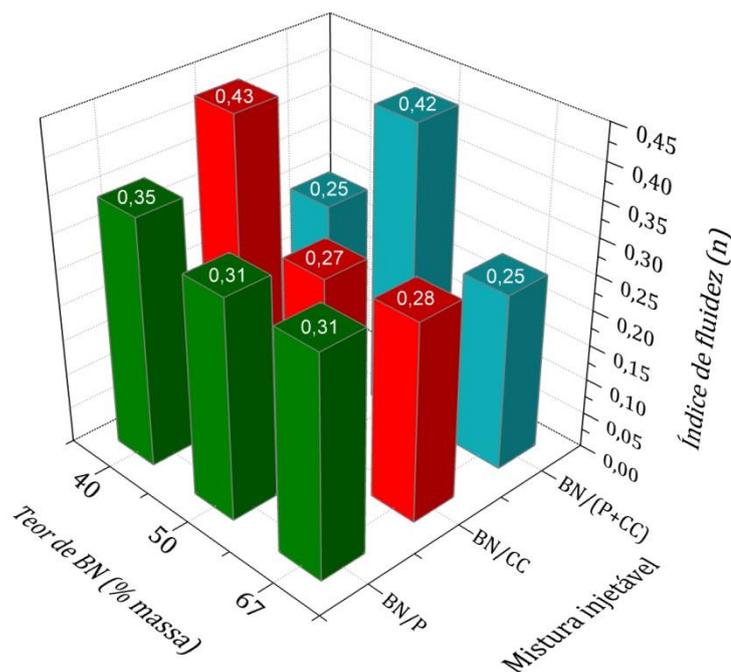


Figura 38: Índice de fluidez (n) das cargas injetáveis em função da proporção de BN/Cera(s) no ligante e do tipo de ligante na carga injetável.

Considerando o comportamento pseudoplástico ($n < 1$), quanto menor o valor de n , maior é a flutuação da viscosidade em função da taxa de cisalhamento. Pelos valores de n (Figura 38) pode afirmar-se que todas as cargas apresentaram comportamento pseudoplástico ($n < 1$). Os valores de n variaram consideravelmente com a composição do ligante e a proporção de seus componentes no ligante. Nos ligantes BN/P e BN/CC o aumento do teor de BN causou a redução de n , que significa que a BN aumentou a pseudoplasticidade das cargas. Isto ocorre, pois, em altas taxas de cisalhamento, pode haver o alinhamento das cadeias de poli-isopreno na direção do fluxo [27] que inicialmente estão emaranhadas [103]. Além disso, pode haver a cisão das cadeias poliméricas em elevadas taxas de cisalhamento, em que as altas tensões e a temperatura (acima de 100 °C) contribuem para a cisão das cadeias por efeito térmico e mecânico.

A CC causou a redução da pseudoplasticidade em relação à P quando comparado os ligantes BN/P e BN/CC com maior proporção de cera no ligante. Este comportamento foi observado por Karatas et al. [104] onde foi comparado o comportamento reológico das cargas injetáveis com o tipo de cera (parafina, cera

de carnaúba e cera de abelha) adicionada ao ligante à base de polietileno. A CC causou a redução da pseudoplasticidade e fluidez das cargas.

Nas cargas com o ligante BN/P+CC o valor de n apresentou comportamento não linear, em que a composição 50BN/50(P+CC) teve maior valor de n . Nas composições 40BN/60(P+CC) e 67BN/33(P+CC) o valor de n reduziu para 0,25. Na composição em que o teor de ceras é superior ao de BN (40BN/60(P+CC)) o baixo valor de n pode ser referente à solubilidade entre as ceras e na composição com teor de BN maior do que de ceras (67BN/33(P+CC)) é por causa da alta pseudoplasticidade da BN.

Elevados valores de n (considerando o comportamento pseudoplástico em que $n < 1$) apresentam melhor estabilidade durante a deformação da carga injetável [105], pois baixos valores de n podem gerar gradientes de viscosidade com a variação da taxa de cisalhamento e assim gerar defeitos tipo *jetting* [106] e segregação entre o pó e o ligante na peça moldada [107].

As cargas injetáveis contendo acima de 50% vol. apresentam uma tensão inicial (*yield stress*) para que o escoamento inicie [9]. Esta tensão inicial de escoamento (τ_0) é a tensão mínima necessária para que inicie o escoamento. Elevados valores de τ_0 podem causar o preenchimento incompleto da cavidade do molde. Entretanto a falta de τ_0 pode gerar defeitos durante a extração do ligante [1] devido à baixa resistência da estrutura de partículas sem o ligante a [108,109]. O valor de τ_0 foi determinado pelo modelo de Casson, conforme descrito na Equação 11.

$$\tau^{1/2} = \tau_y^{1/2} + c\gamma^{1/2} \quad (11)$$

Onde τ é a tensão de cisalhamento e c é uma constante. Os modelos mais usados para estimar o valor de τ_0 são o de Bingham, de Herschel-Bulkley e de Casson [110]. O primeiro é aplicado em fluidos que apresentam comportamento Newtoniano com τ_0 e os outros dois são usados para comportamento não-Newtoniano e apresentam valores de τ_0 próximos. Neste estudo foi utilizado o modelo de Casson, em que o valor de τ_0 (Figura 39) é estimado pela extrapolação da reta da Equação 11 até a origem, sendo utilizadas as temperaturas de 120, 125 e 130 °C.

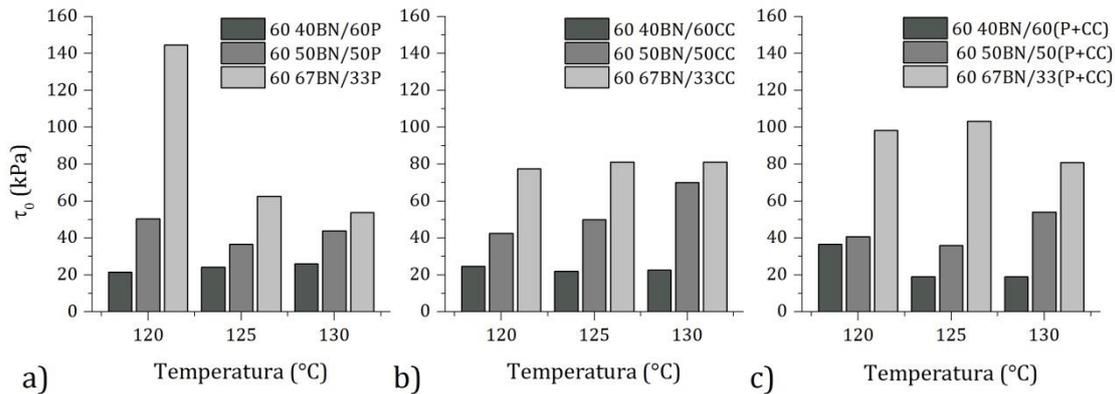


Figura 39: Tensão inicial de escoamento em função da temperatura das cargas injetáveis contendo 60% vol. de pó com os ligantes a) BN/P, b) BN/CC e c) BN/P+CC.

A τ_0 não variou com a temperatura nas cargas com os ligantes BN/P e BN/CC em que o teor de cera é superior ao de BN. Com aumento do teor de BN no ligante, o valor de τ_y muda com o tipo de ligante: no ligante BN/P o valor de τ_0 em 50BN/50P manteve-se praticamente estável e em 67BN/33P τ_0 decresceu com o aumento da temperatura. No ligante BN/CC o valor de τ_0 aumentou com a temperatura em 50BN/50CC e manteve-se constante em 67BN/33CC. O ligante BN/P+CC apresentou comportamento diferenciado, pois foi o único que variou a τ_0 em concentração de ceras superior ao de BN no ligante, o que pode ser relacionado à variação da interação entre as ceras com a temperatura. Em todos os ligantes o aumento da concentração de BN no ligante causou o aumento do valor de τ_0 .

Ahn et. al. [107] reportaram que a composição do ligante tem maior influência na variação de n do que a natureza do pó. Foi observado que o tipo de cera(s) e a proporção de cera(s) e BN utilizados na formulação do ligante ocasionaram consideráveis mudanças no comportamento reológico das cargas injetáveis. Apesar das diferenças químicas da CC e P, o comportamento reológico das cargas injetáveis BN/P e BN/CC foi similar com a variação da proporção de cera e BN. Porém nas cargas em que foram adicionadas ambas as ceras o comportamento reológico foi anômalo e não apresentou linearidade em relação à variação de BN e ceras no ligante. A interação entre as ceras pode ter resultado nestas mudanças e avaliar esta interação é complexo e requer estudos aprofundados.

A viscosidade das cargas injetáveis pode se sensível à variação de temperatura e quanto maior é esta relação mais suscetível é a formação de trincas, concentração de tensões e distorções [27]. A relação da viscosidade com a temperatura pode ser expressa através da energia da ativação (E_a) do escoamento, de acordo com a Equação de Arrhenius:

$$\eta(T) = \eta_0 \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (12)$$

Em que η_0 é a viscosidade de referência, R é a constante dos gases e T é a temperatura absoluta (K). O valor de E indica o quão sensível é a viscosidade em relação à temperatura. Quanto menor E_a , menor é a mudança da viscosidade em função da temperatura [111]. Mudanças abruptas na viscosidade podem provocar a redução da fluidez, assim como pode causar defeitos nas peças moldadas, como trincas, distorções e concentração de tensões [94]. O valor de E_a foi estimado pelo através do gráfico $\log \eta$ versus $1/T$. Na Figura 40 é apresentada a variação da E_a em função da taxa de cisalhamento.

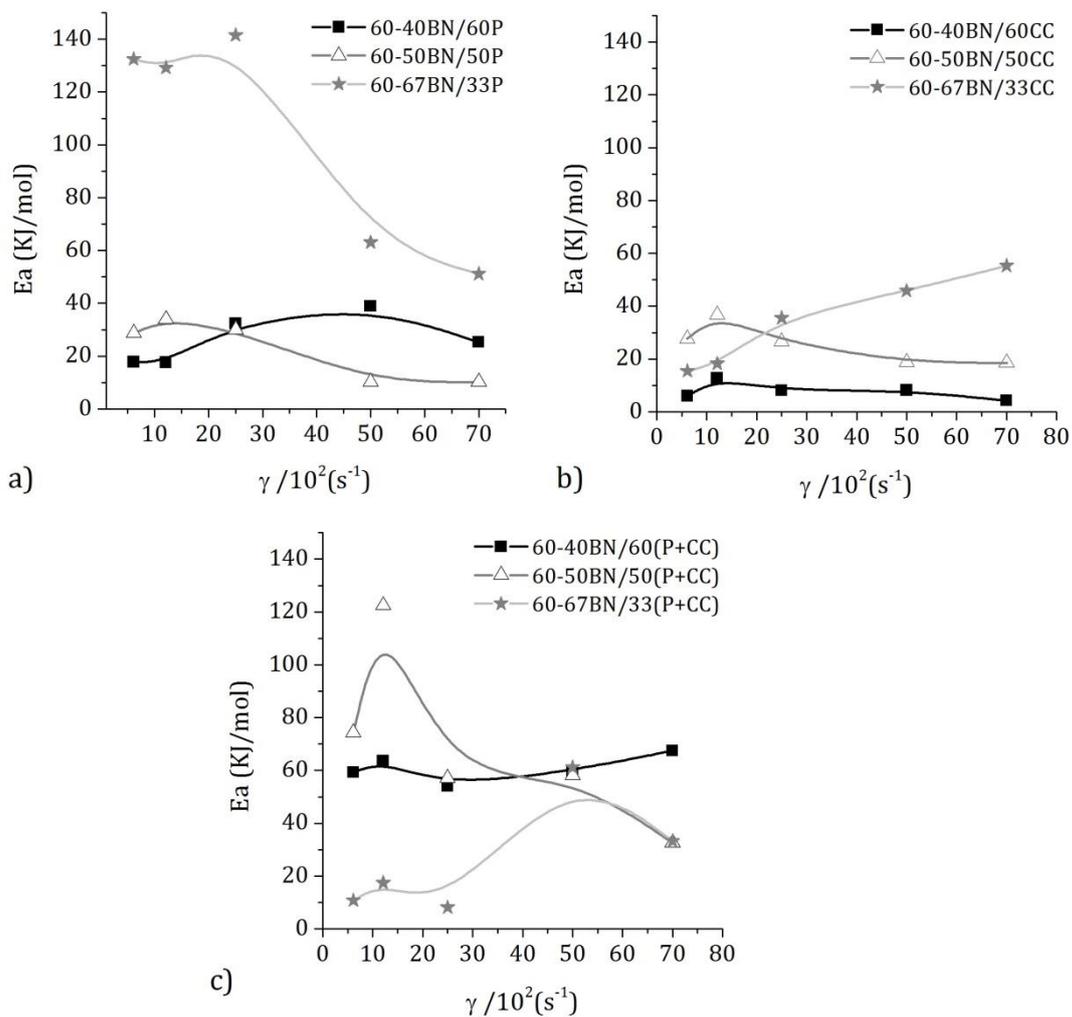


Figura 40: Variação da E_a com a taxa de cisalhamento das cargas injetáveis contendo os ligantes a)BN/P, b)BN/CC e c)BN/P+CC.

A composição do ligante e a proporção entre BN e ceras influenciaram consideravelmente o valor de E_a . No ligante BN/P o valor de E_a na composição 60-67BN/33P foi muito superior às composições 60-50BN/50P e 60-40BN/60P em todas as taxas de cisalhamento aplicadas. O aumento da taxa de cisalhamento causou a redução da sua E_a , entretanto esses valores ainda permaneceram elevados comparados às outras composições BN/P. As composições 40BN/60P e 50BN/50P apresentaram E_a próximos entre si, porém, no primeiro o aumento da taxa de cisalhamento causou o seu aumento e no segundo a sua redução. Na composição 60-60BN/40P o valor de E_a manteve-se abaixo de 18 KJ/mol até a taxa de cisalhamento de $1210 s^{-1}$, após esta aumentou até 38,87 KJ/mol em $5000s^{-1}$ e

reduziu para 25,25 KJ/mol em 7000 s⁻¹. Na composição 60-50BN/50P o valor de E_a manteve-se na faixa de 30 KJ/mol até 2500s⁻¹ e acima desta taxa houve a redução para 10 KJ/mol. De acordo com os valores de E_a dos ligantes BN/P, a composição 67BN/33P apresentou alta variação da viscosidade com a mudança de temperatura, o que demonstra não ser adequado para o processo MPI, enquanto as composições 50BN/50P e 40BN/60P são mais estáveis e apresentam maior estabilidade da viscosidade em relação à temperatura em taxas de cisalhamento altas (>2500 s⁻¹) e baixas (<2500 s⁻¹), respectivamente.

Os ligantes BN/CC apresentaram menor variação de E_a do que os ligantes BN/P. A composição 40BN/60CC apresentou o menor valor de E_a, que se manteve entre 6-12,6 KJ/mol. A composição 50BN/50CC apresentou valores de E_a entre 27-36 KJ/mol até 2500 s⁻¹ e acima desta a E_a caiu para 18 KJ/mol. O valor de E_a na composição 67BN/33CC variou de 15-18 KJ/mol até a taxa de cisalhamento de 1210 s⁻¹ e aumentou linearmente acima desta taxa até chegar em 45 KJ/mol em 7000 s⁻¹. A composição 40BN/60CC apresentou o melhor comportamento dentre todos os ligantes estudados e o seu baixo valor de E_a para todas as taxas de cisalhamento aplicadas permite que possa ser variada a velocidade de injeção sem que haja significativa mudança na viscosidade. A composição 50BN/50CC apresentou a menor variação de viscosidade em taxas de cisalhamento acima de 1210 s⁻¹ e a composição 67BN/33CC em taxas de cisalhamento até 1200 s⁻¹.

Os ligantes BN/P+CC foram os que tiveram maior variação da E_a em função da taxa de cisalhamento. Somente a carga 40BN/60(P+CC) apresentou pequena variação na faixa de 54 a 67 KJ/mol, entretanto estes valores são elevados quando comparado com as outras composições. Este ligante foi o que apresentou maior instabilidade da viscosidade em relação à temperatura.

Com base nos resultados apresentados anteriormente, o efeito do teor de pó nas propriedades reológicas das cargas injetáveis foi investigado. Foram estudadas cargas injetáveis contendo 60 e 63% vol. de pó, e para os ligantes que contém o teor de cera(s) superior ao de BN. A viscosidade e a tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento são apresentadas na Figura 41 e as viscosidades η_{100} , η_{1000} e o índice de comportamento do fluido (n) estão na Tabela 10.

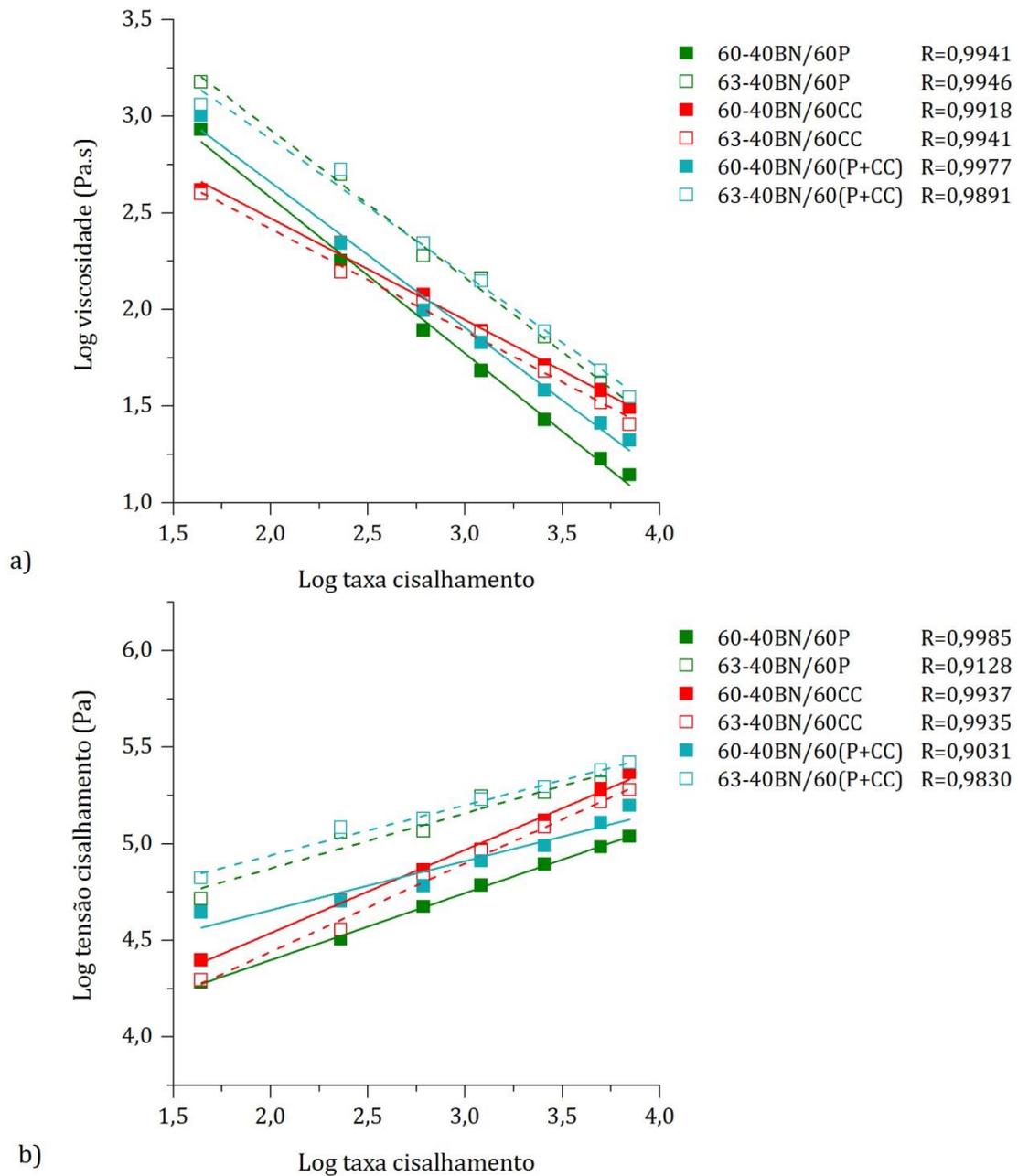


Figura 41: a) Variação da viscosidade em função da taxa de cisalhamento e b) variação da tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento das cargas injetáveis contendo 60 e 63% vol. de pó. A temperatura de análise foi de 120 °C.

A viscosidade das cargas injetáveis aumentou em relação à adição de pó nos ligantes 40BN/60P e 40BN/60(P+CC) e no ligante 40BN/60CC houve a redução da viscosidade. No ligante 40BN/60P o valor de n reduziu com o aumento de pó na carga injetável, enquanto nas cargas injetáveis com os ligantes 40BN/60CC e 40BN/60(P+CC) a variação foi pequena e não pode ser considerada significativa, pois pode estar na faixa de erro da análise. O aumento do teor de pó no ligante

40BN/60P causou o aumento da dependência da viscosidade com a variação da taxa de cisalhamento.

Tabela 10

Propriedades reológicas das cargas injetáveis contendo 60 e 63% vol. de pó.

Carga injetável	η_{100} (Pa.s)	η_{1000} (Pa.s)	n
60-40BN/60P	648	61	0,35
63-40BN/60P	1012	151	0,29
60-40BN/60CC	350	74	0,43
63-40BN/60CC	318	87	0,44
60-40BN/60(P+CC)	566	81	0,25
63-40BN/60(P+CC)	952	167	0,26

O comportamento dilatante após o ϕ_c ser ultrapassado foi observado por Shivashankar et al. [102] na carga injetável com ferro carbonil. Este comportamento não foi observado nas cargas injetáveis estudadas, pois o valor de n permaneceu abaixo de 1. Isto pode indicar que o teor crítico de pó não esteja na faixa de 60-63% vol. de pó. Entretanto mais ensaios com outros teores de pó são necessários para confirmar esta afirmação.

A tensão inicial de escoamento (τ_0) das cargas contendo 60 e 63% vol. de pó é apresentada na Figura 42. Nos ligantes 40BN/60P e 40BN/60(P+CC) o aumento do teor de pó resultou no aumento de τ_0 . O aumento da concentração de pó gera o aumento contatos entre as partículas e como consequência o aumento da τ_0 [9]. Porém no ligante 40BN/60CC houve uma pequena redução de τ_0 com o aumento de pó. As partículas de pó não devem estar tão próximas entre si que cause o aumento dos pontos de contato entre elas.

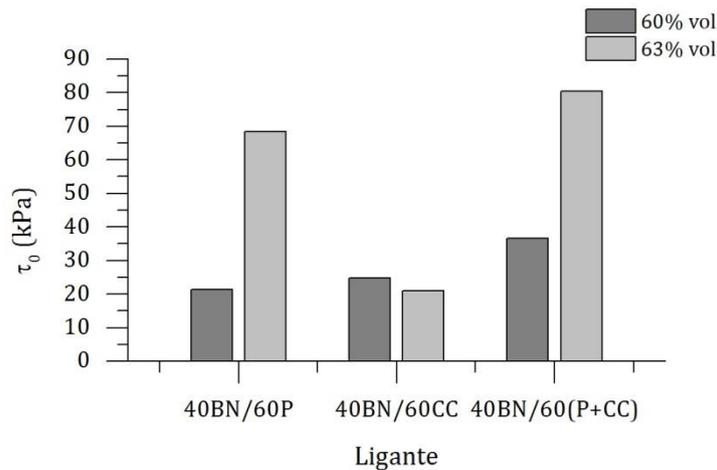


Figura 42: Variação da tensão inicial de escoamento (τ_0) com o teor de pó na temperatura de ensaio de 120 °C.

A influência do aumento do teor de pó no valor de E_a foi analisada (Figura 43). O aumento do teor de pó alterou o valor de E_a em todas as cargas. Na carga com o ligante 40BN/60P houve o aumento de E_a com o aumento do teor de pó nas taxas de cisalhamento até 2500 s^{-1} , em 5000 s^{-1} os valores foram próximos e em 7000 s^{-1} o valor de E_a da carga com 63% vol. de pó foi inferior à carga com 60% vol. de pó. O aumento do teor de pó aumentou consideravelmente a instabilidade da viscosidade com a variação da temperatura, exceto para altas taxas de cisalhamento ($\geq 5000 s^{-1}$). No ligante 40BN/60CC o comportamento de E_a com relação à taxa de cisalhamento foi similar ao 40BN/60P, em que houve o aumento de E_a até a taxa de cisalhamento de 5000 s^{-1} , entretanto em 7000 s^{-1} a E_a de ambas são idênticas. No ligante 40BN/60(P+CC) houve a redução de E_a em todas as taxas de cisalhamento.

O valor de E_a foi utilizado para determinar o ϕ_c por Contreras et al. [93], Aggarwal et al. [44] e Abdoos et al. [94] e foi relatado que o valor de E_a é elevado no ligante, com a adição de pó seu valor reduz gradualmente até alcançar um limite, que é associado ao ϕ_c . Após o valor de E_a aumenta por causa da redução de homogeneidade na carga injetável [94]. Entretanto esta relação de que o menor valor de E_a é associado ao ϕ_c não é consenso, pois conforme reportado por Kong et al [95], houve o aumento de E_a nos valores de ϕ_c . O que é comum em todos esses estudos é que o valor de E_a muda significativamente quando o teor de pó na carga é

próximo de ϕ_c . Todavia, com os teores de pó usados nesta análise não é possível determinar o ϕ_c , pois seria necessário avaliar o comportamento de E_a em teores de pó inferiores, intermediário e superiores aos estudados e verificar a relação entre E_a e ϕ_c .

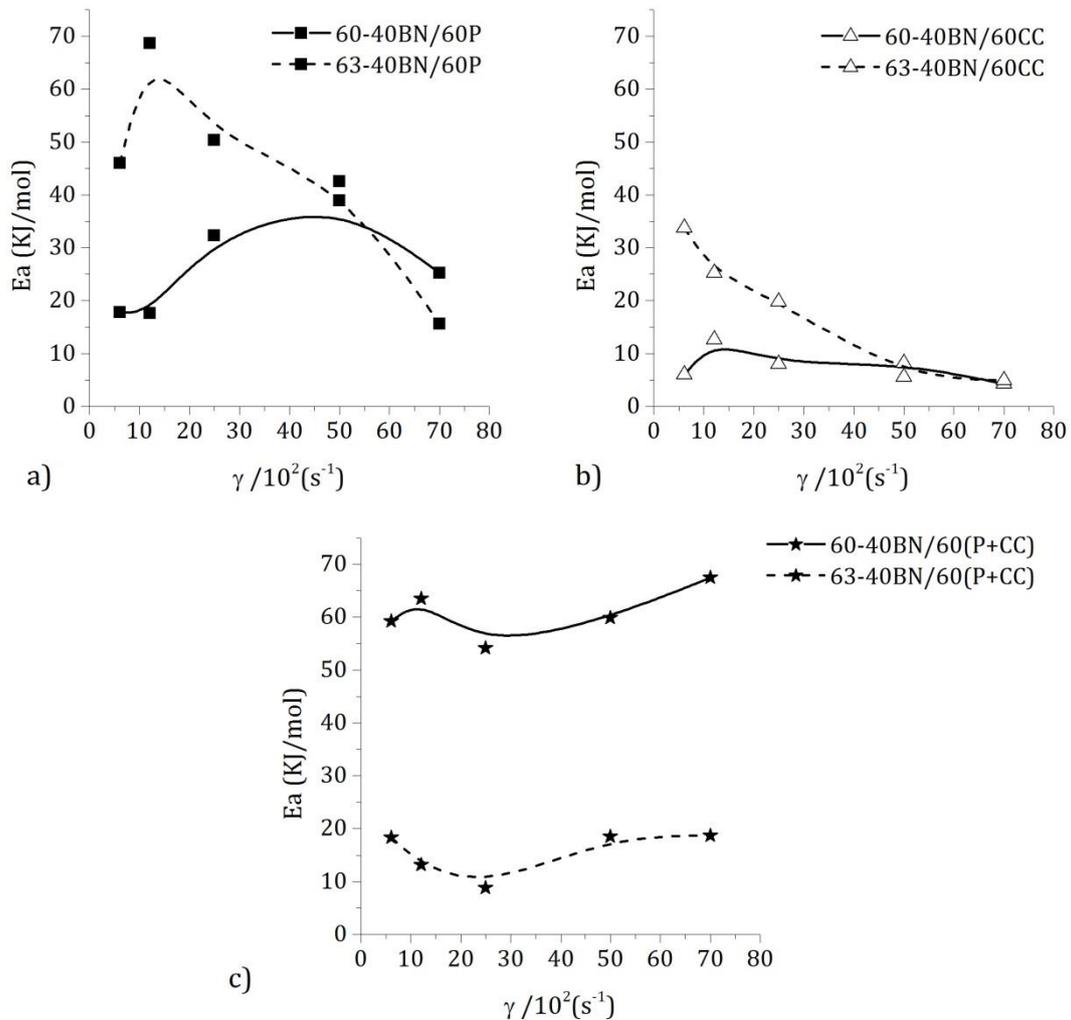


Figura 43: Relação entre E_a e o teor de pó das cargas injetáveis contendo os ligantes a) 40BN/60P, b) 40BN/60CC e c) 40BN/60(P+CC).

4.4 Moldagem por injeção

Uma carga injetável adequada para o processo MPI deve preencher totalmente o molde durante moldagem por injeção, sem causar defeitos nas peças injetadas. Obviamente que os parâmetros de injeção são cruciais para que haja o preenchimento completo e ausência de defeitos e influenciam nas propriedades das peças moldadas. Neste estudo, fixamos os parâmetros (Tabela 4 do Capítulo 3.

Materiais e Métodos) para comparação da moldagem, mais especificamente do preenchimento completo do molde e da presença de defeitos aparentes nas peças.

Foram selecionadas cargas contendo 60, 63 e 65% vol. de pó baseado nos resultados de torque. A Tabela 11 mostra, de acordo com a composição do ligante, quais os teores de pó admissíveis na moldagem por injeção. Os critérios para considerar a moldagem das cargas injetáveis satisfatórias foram a ausência de defeitos aparentes nas peças e o preenchimento completo do molde.

Tabela 11

Obtenção de peças injetadas para cada sistema ligante com a variação do teor de pó.

Sistema ligante	Ligante	Teor de pó de ferro (% vol.)		
		60	63	65
BN/P	40BN/60P	S	S	N
	50BN/50P	S	S	N
	67BN/33P	S	N	N
BN/CC	40BN/60CC	S	S	S
	50BN/50CC	S	S	N
	67BN/33CC	S	N	N
BN/P+CC	40BN/60(P+CC)	S	S	N
	50BN/50(P+CC)	S	S	N
	67BN/33(P+CC)	S	N	N

N=não preencheu completamente o molde.

S=preencheu completamente o molde e não apresentou defeitos visíveis.

As peças injetadas apresentaram fácil desmoldagem devido a elasticidade da peça, em que foi possível flexionar a peça. Esta característica facilita no projeto de moldes, em que a desmoldagem pode gerar a quebra da peça. Como desvantagem do ligante, é que uma vez moldada, a carga injetável não pode ser reprocessada, devido à vulcanização. Entretanto, pode haver meios de aproveitar esse material e reprocessá-lo através da trituração dessa peça e após misturar com cargas injetáveis não processadas.

A proporção dos componentes do ligante e o teor de pó influenciaram na moldagem das cargas injetáveis. Nas cargas contendo concentração de BN superior à de cera(s) foi possível injetar somente cargas contendo 60% vol. de pó, para todos os ligantes utilizados. Este comportamento é coerente com a análise de torque, em que o aumento de BN no ligante causou a redução de ϕ_c . Para estas cargas o valor de ϕ_c encontrado foi um pouco inferior ou no máximo 60% vol. As cargas contendo 63% vol. de pó não obtiveram preenchimento completo do molde,

mesmo com o aumento da pressão de injeção utilizada, conforme pode ser observado na Figura 44.



Figura 44: Carga injetável contendo 63% vol. e ligante 67BN/33CC.

Com o aumento da proporção de cera(s) nos ligantes foi possível obter peças com cargas injetáveis contendo 63% vol. de pó. Na carga injetável 50BN/50P o valor de ϕ_c foi de 59% vol., entretanto foi possível injetar a carga com 63% vol. de pó. Neste caso é necessário analisar o valor de ϕ_c por outros métodos para verificar se o valor é similar ao encontrado na análise de torque. A única carga injetável em que foi possível obter amostras com 65% vol. de pó foi na contendo o ligante 40BN/60C. Pela análise do torque para esta carga injetável o valor de ϕ_c foi de 64% vol.

Através da moldagem por injeção das cargas injetáveis com diferentes teores de pó é possível obter a faixa de teor de pó em que a carga injetável apresenta escoamento suficiente para preencher o molde. Esse intervalo foi condizente à análise de torque para algumas cargas injetáveis, entretanto na mistura 50BN/50P o valor de ϕ_c (59% vol.) foi muito inferior ao teor de pó admissível na moldagem por injeção. Como discutido anteriormente o método empregado na análise de torque não foi o adequado para determinar ϕ_c , pois a variação do torque com a mudança do teor de pó não foi abrupta e os valores mantiveram-se próximos. Shengjie et al. [96] questionaram a técnica de reometria de torque na análise do ϕ_c ,

pois a variação do torque é pequena e de difícil interpretação quando o teor de pó é próximo do ϕ_c . Com base nos resultados de moldagem por injeção, na sequência dos estudos foram utilizadas as amostras contendo 60% vol. teor de pó em todas as composições ligante e 63% vol. de pó nas composições ligante contendo teor de BN igual e inferior à de cera(s).

Foi analisada a densidade das amostras injetadas, conforme apresentada na Figura 45. Com base nos ensaios de moldagem por injeção das cargas injetáveis foram injetadas amostras contendo 55, 58, 60% vol. de pó e a proporção de BN no ligante é maior do que de cera(s) e nas outras misturas foram analisados também as amostras contendo 63% vol. de pó.

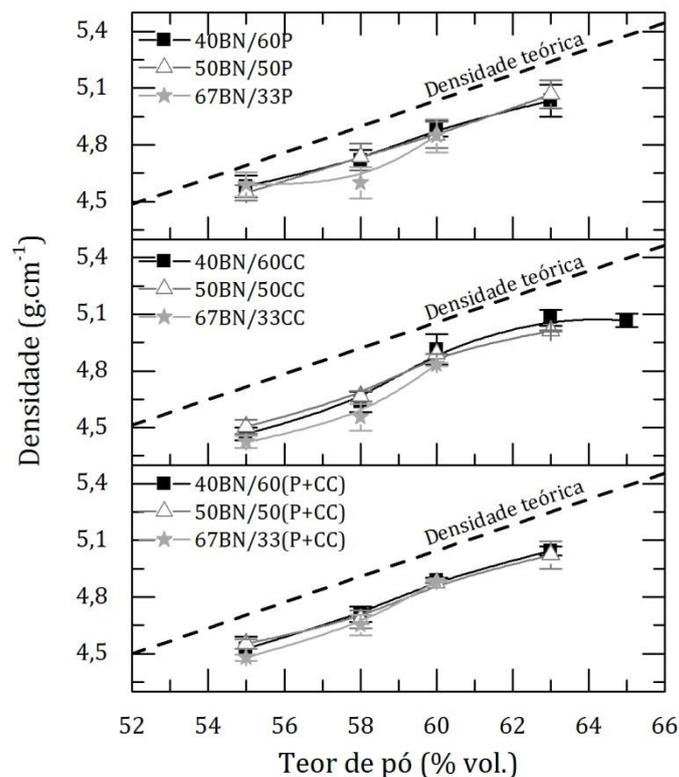


Figura 45: Densidade das amostras injetadas em função do teor de pó.

A densidade das amostras injetadas aumentou com o aumento do teor de pó em todas as cargas injetáveis. Entretanto, o valor de densidade foi abaixo do valor teórico de densidade das cargas injetáveis. Esta diferença entre as densidades pode ser relacionada à porosidade na peça injetada, conforme pode ser observado nas imagens de MEV nas figuras 47, 48 e 49. Liu et al. [92] analisaram amostras moldadas por injeção de alumina e associaram o menor valor de densidade a dois

fatores: primeiro a perda de ligante durante o processamento em altas temperaturas (volatilização dos compostos de menor massa molecular) que acabam gerando poros na peça moldada e o segundo é relacionado à dispersão das partículas no ligante. Se as partículas estão dispersas homogêneas na peça, sem a presença de agregados e aglomerados, a densidade a verde é maior e haverá retração da peça durante a extração do ligante, caso contrário, as partículas formam uma estrutura interconectada, i.e. há a percolação das partículas e não ocorre retração da peça durante a extração do ligante, pois essa estrutura se mantém rígida. Conseqüentemente o processo de densificação na sinterização será afetado por essa estrutura, conforme será discutido posteriormente.

De acordo com German e Bose [1] é possível determinar ϕ_c a partir do gráfico da densidade pelo teor de pó na peça. Como o intervalo de teor de pó das amostras analisadas foi amplo, não foi possível definir o valor de ϕ_c pela densidade. Para verificar se esse método é válido foram injetadas amostras com intervalo menor de teor de pó com as composições ligante 50BN/50P e 40BN/60CC, conforme é apresentado na figura 46.

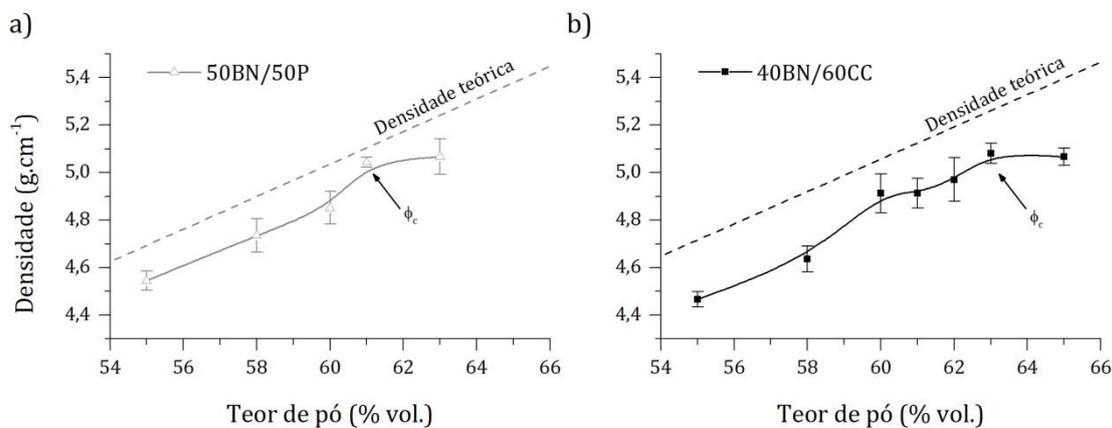


Figura 46: Densidade em função do teor de pó adicionado à carga com o ligante a) 50BN/50P e b) 40BN/60CC. O valor de ϕ_c para essas composições ligante foram de 61 e 63% vol. de pó, respectivamente.

É observado o aumento linear da densidade com o aumento do teor de pó até um determinado valor. Após, com o aumento contínuo de pó, a variação da densidade é pequena e a inclinação da reta muda. O teor de pó em que o comportamento da curva muda é relacionado ao ϕ_c , em que há o maior empacotamento das partículas e o ligante forma uma fina película que recobre as partículas do pó. Acima do ϕ_c há o aumento da porosidade na amostra injetada que

contribuiu para a estabilização da densidade, apesar do aumento do teor de pó na carga. O valor de ϕ_c encontrado pela densidade nas composições 50BN/50P e 40BN/60C foi de 61 e 63% vol. de pó, respectivamente. Esse método apresentou valores mais precisos do que a análise de torque pelo método de adição contínua de pó, além de ser um método mais simples, pois não requer equipamentos sofisticados e a quantidade de material utilizada é bem menor do que o método de análise de torque. Os valores de ϕ_c foram 2% vol. abaixo do teor de pó máximo injetável nas cargas injetáveis. Na prática, é possível injetar as cargas contendo teor de pó acima do ϕ_c , mas, como comentado anteriormente, pode haver a presença de vazios não preenchidos pelo ligante que podem resultar em porosidade na peça [1].

A microestrutura das amostras injetadas foi analisada pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para analisar a distribuição de pó e ligante na peça. A Figura 47 mostra as imagens de MEV das amostras contendo 60% vol. de pó e os ligantes BN/P.

A distribuição entre pó e ligante variou com a proporção de BN e P no ligante. Na amostra 60-40BN/60P a distribuição é homogênea e o ligante recobre as partículas de ferro. Na amostra 60-50BN/50P há regiões ricas em ligante e a concentração de pó varia na microestrutura, apresentando uma microestrutura não homogênea e um menor empacotamento do pó. Na amostra 60-67BN/33P a distribuição entre pó e ligante também é heterogênea, mas as regiões segregadas são menores, ou mais localizadas, do que na amostra 60-50BN/50P.

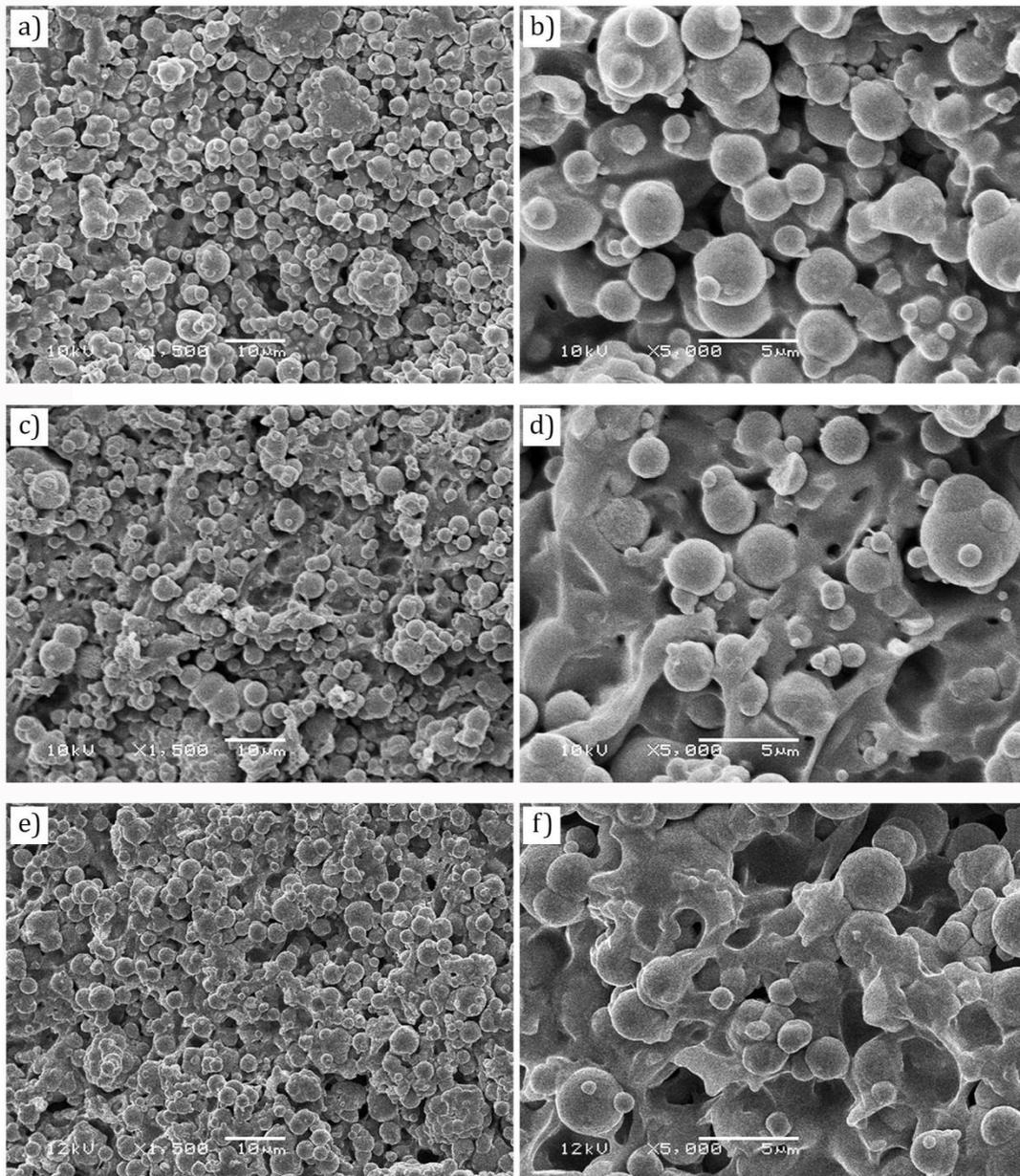


Figura 47: MEV das amostras injetadas com os ligantes BN/P e 60% vol de pó: 60-40BN/60P (a, b), 60-50BN/50P (c, d) e 60-67BN/33P (e, f).

O aumento do teor de pó para 63% vol. (Figura 48) causou a redução da porosidade na composição 40BN/60P sem que houvesse a perda da homogeneidade. Na composição 50BN/50P a microestrutura está mais homogênea, porém houve o aumento da porosidade na amostra. De acordo com o valor de ϕ_c obtido pela densidade das amostras injetadas, nesta composição o teor de pó de 63% vol. é superior ao ϕ_c , portanto é esperado o aumento da porosidade

nesta amostra. Outro indício disso é que quando o teor de pó é superior ao ϕ_c a microestrutura apresenta poros interconectados [96].

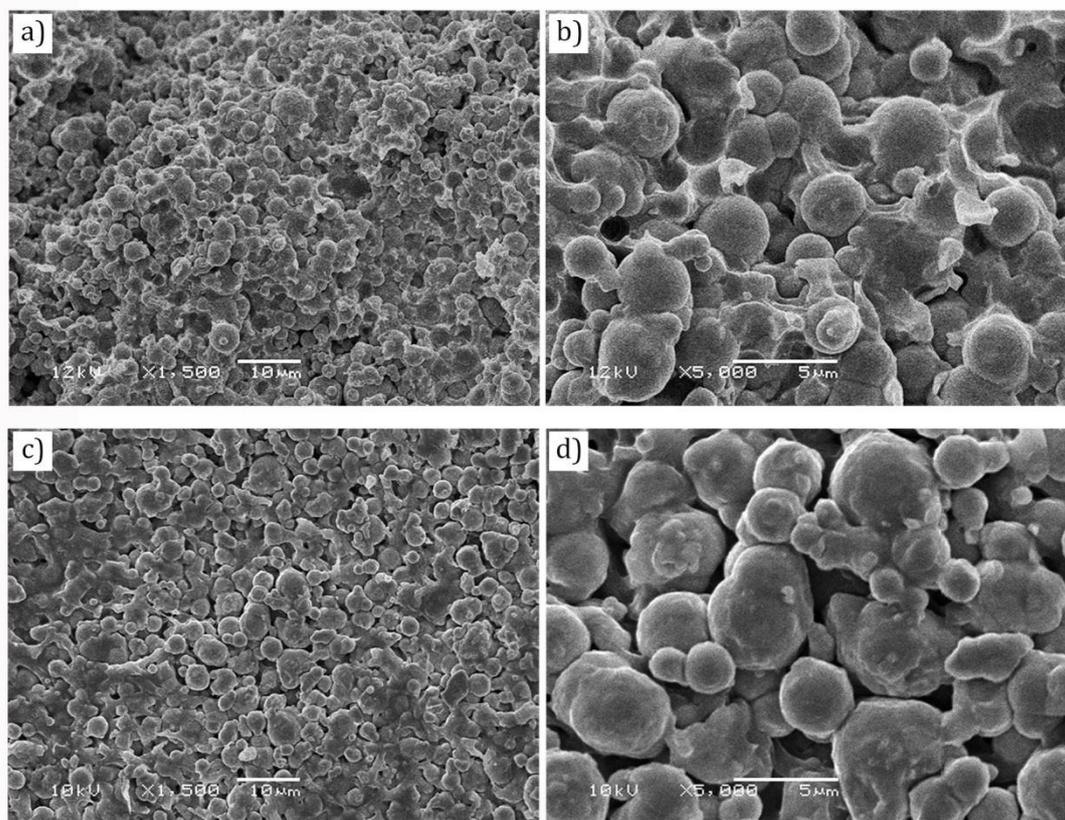


Figura 48: MEV das amostras injetadas com os ligantes BN/P e 63% vol de pó: 63-40BN/60P (a, b) e 63-50BN/50P (c, d).

A microestrutura das amostras injetadas contendo os ligantes BN/CC e 60% vol. de pó é apresentada na Figura 49. A variação da proporção de BN e CC alterou a microestrutura nas amostras. Na amostra 60-40BN/60CC foi observada uma microestrutura compacta e homogênea, com o ligante recobrindo as partículas de pó e preenchendo os espaços vazios entre as partículas. Os buracos na microestrutura eram espaços ocupados por partículas que se desprenderam da peça durante a fratura. Aparentemente, na amostra 60-50BN/50CC as partículas de pó parecem estar menos compactado do que na amostra 60-40BN/60CC, mas a dispersão é homogênea e o ligante está homogeneamente distribuído entre as partículas. O aumento de BN no ligante reduziu a dispersão do pó, que está na forma de agregados na amostra 60-67BN/33CC. A porosidade também aumentou com o aumento da proporção de BN no ligante.

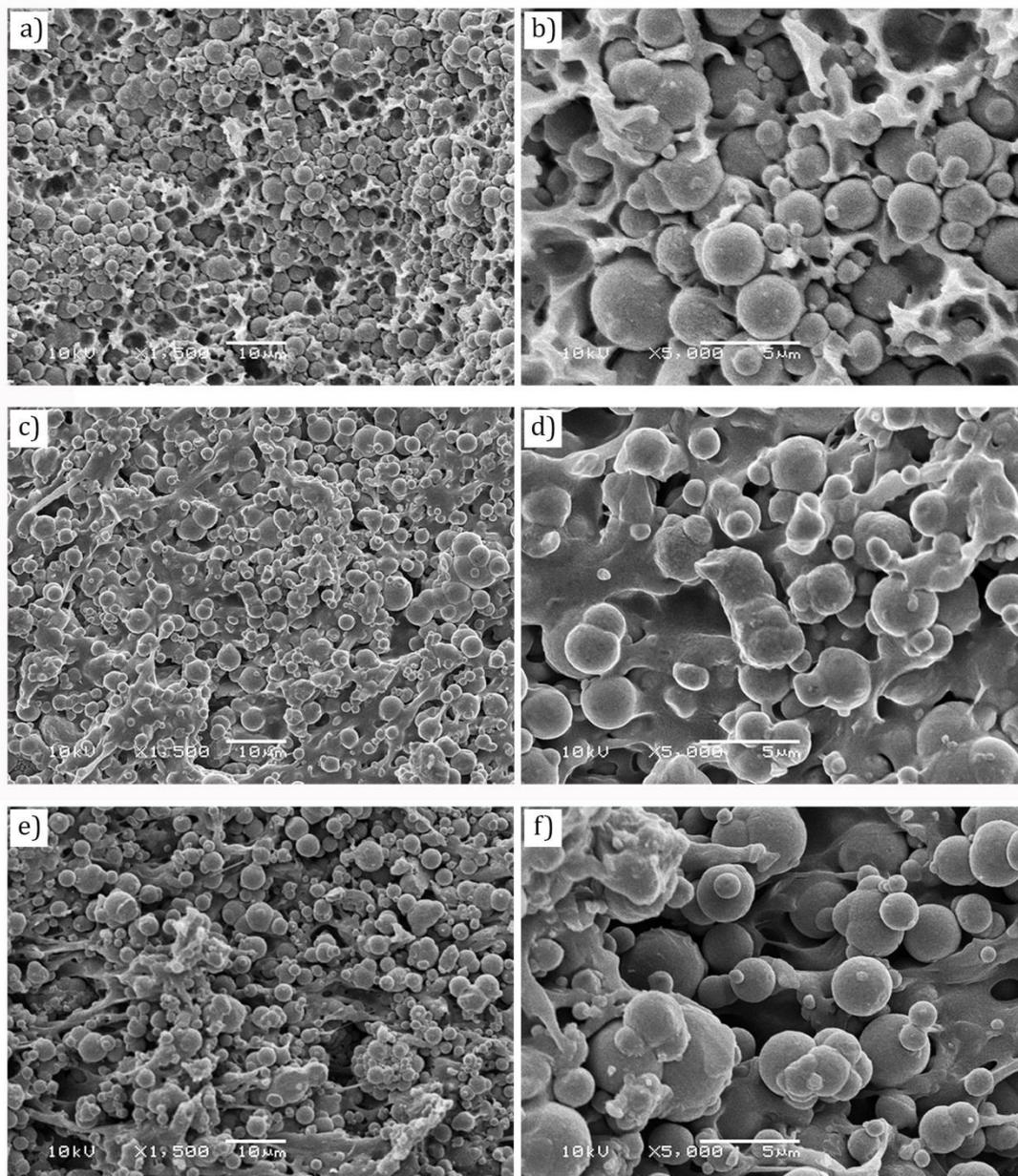


Figura 49: MEV das amostras injetadas com os ligantes BN/CC e 60% vol. de pó: 60-40BN/60CC (a, b), 60-50BN/50CC (c, d) e 60-67BN/33CC (e, f).

O aumento do teor de pó (Figura 50) causou a redução do filme de ligante que recobre as partículas na amostra 63-40BN/60CC. A microestrutura apresenta pequenos poros que não eram observados na amostra 60-40BN/60CC. O aumento do teor de pó para 65% vol. aumentou a porosidade na amostra. De acordo com a análise da densidade a verde o valor de ϕ_c foi de 63% vol. Apesar de apresentar poros, a microestrutura é homogênea e o ligante recobre as partículas de pó 63-

40BN/60CC. Na composição 50BN/50CC se observou o aumento da compactação do pó com o aumento do teor de pó e a redução da porosidade.

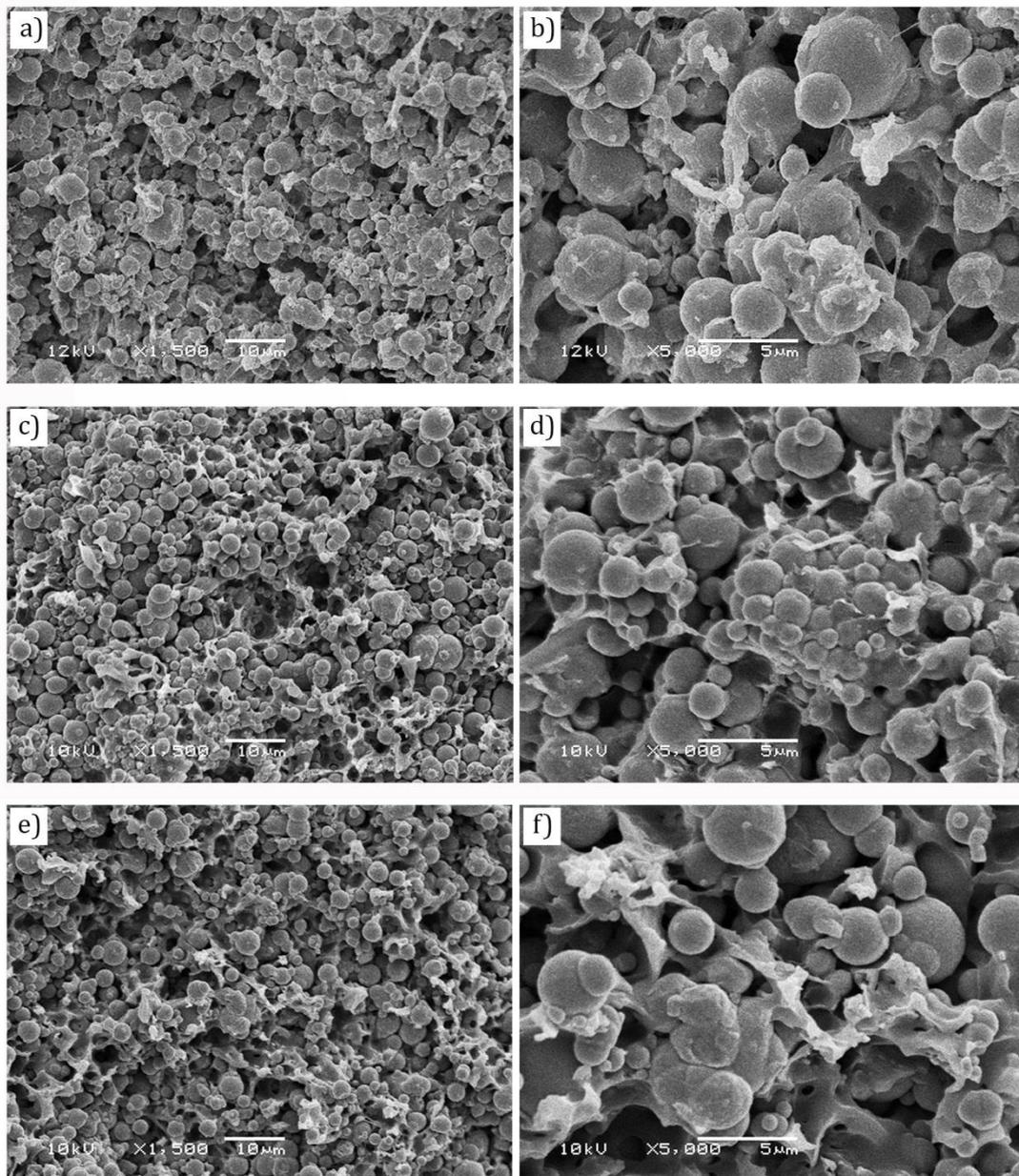


Figura 50: MEV das amostras injetadas com os ligantes BN/CC e 63 e 65% vol de pó: 63-40BN/60CC (a, b), 65-40BN/60CC (c, d) e 63-50BN/50CC (e, f).

A microestrutura das amostras com os ligantes BN/P+CC e 60% vol. de pó estão na Figura 51. As amostras 60-40BN/60(P+CC) e 60-50BN/50(P+CC) apresentaram pequenos poros e distribuição homogênea do pó e ligante. A amostra 60-67BN/33(P+CC) apresentou poros maiores do que as outras amostras com o ligante BN/P+CC.

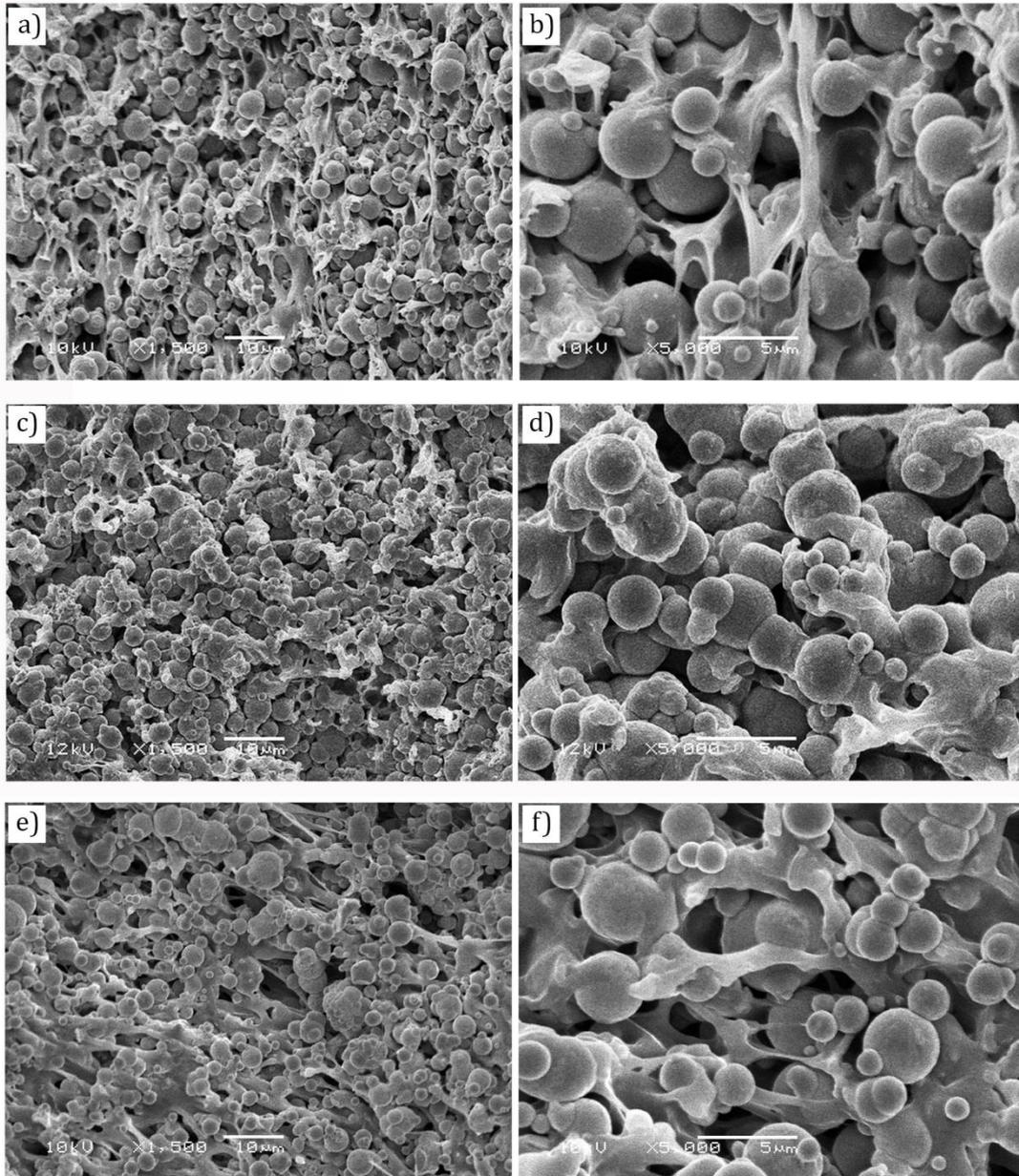


Figura 51: MEV das amostras injetadas com os ligantes BN/P+CC e 60% vol. de pó: 60-40BN/60(P+CC) (a, b), 60-50BN/50(P+CC) (c, d) e 60-67BN/33(P+CC) (e, f).

O aumento do teor de pó (Figura 52) aumentou a compactação do pó das amostras 63-40BN/60(P+CC) e 63-50BN/50(P+CC). Os espaços vazios na amostra 63-40BN/60(P+CC) eram ocupados por partículas que se desprenderam na fratura da amostra, assim como relatado na amostra 60-40BN/60CC.

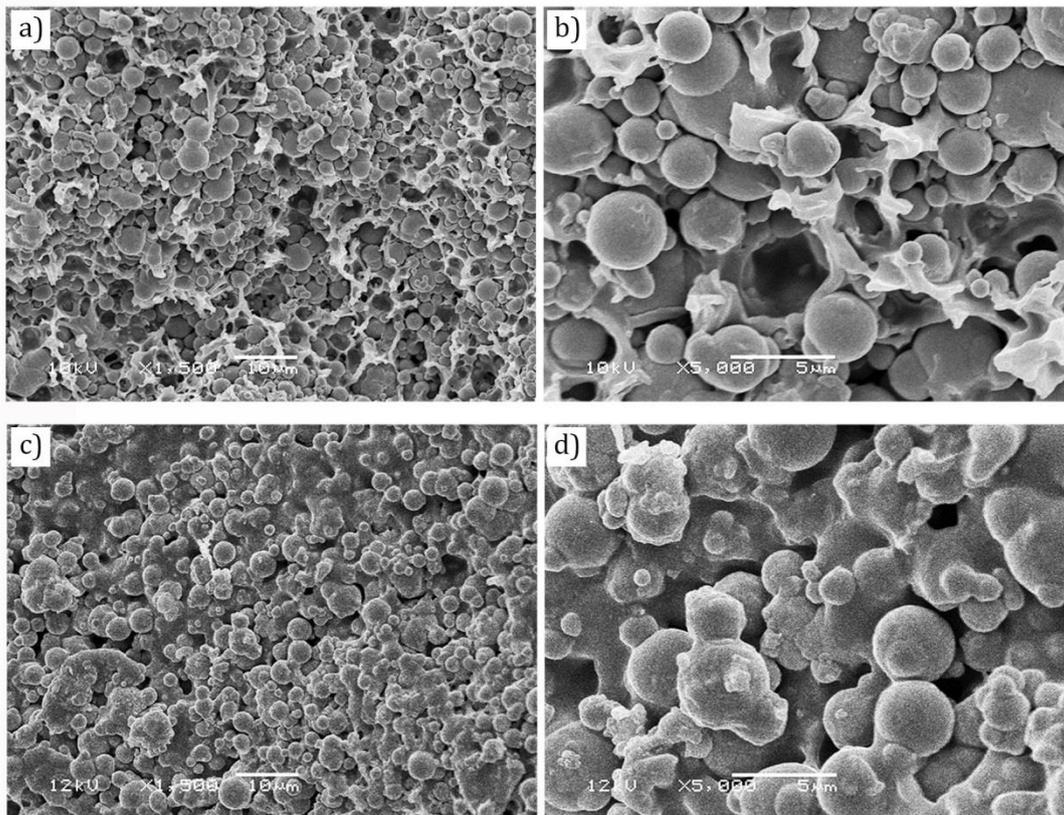


Figura 52: MEV das amostras injetadas com os ligantes BN/P+CC e 63% vol de pó: 63-40BN/60(P+CC) (a, b) e 63-50BN/50(P+CC) (c, d).

4.5 Extração do ligante

Comportamento térmico dos ligantes

O comportamento térmico dos ligantes tem grande influência no tempo e temperatura requeridos na etapa de extração do ligante. Estes parâmetros são determinados pelo comportamento térmico dos seus componentes, a interação entre durante a decomposição do ligante e o efeito da presença das partículas do pó. A análise desses fatores na extração térmica do ligante foi utilizada a técnica de termogravimetria (TGA) da P, CC e BN, dos ligantes e das peças injetadas. As temperaturas em que a taxa de perda de massa é máxima e as etapas de decomposição dos materiais são retiradas das derivadas (DTG) das curvas de TGA. Inicialmente foi analisada a perda de massa dos componentes BN, P e CC, conforme apresentado na Figura 53.

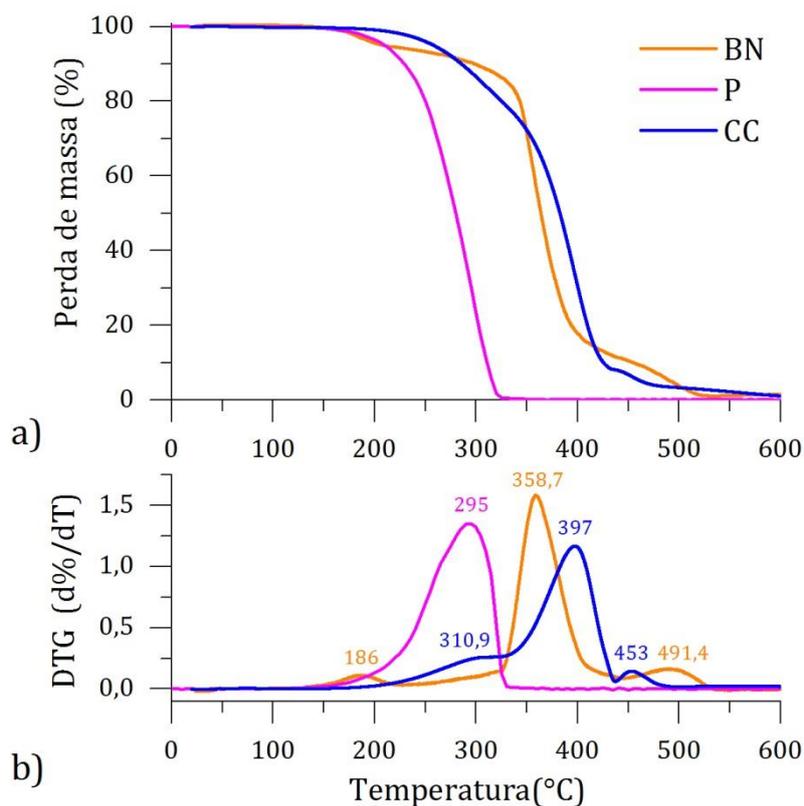


Figura 53: a) Perda de massa em função da temperatura da BN, P e CC e b) derivada das curvas de TGA.

O termograma da P apresenta um único intervalo de perda de massa que inicia em 180 °C tem taxa máxima de perda de massa em 295 °C. A P é totalmente removida na temperatura de 330 °C. O principal mecanismo de perda de massa da parafina ocorre por evaporação, e cisão das moléculas da olefina causada pela degradação térmica não é crítica na remoção do ligante [112]. De acordo com Stedman e Evans [113] o AE também é removido por evaporação, que inicia a perda de massa acima de 160 °C com térmico em aproximadamente 250 °C.

A decomposição da cera de carnaúba ocorreu em três etapas. Ela é estável termicamente até 200 °C, após há um ombro na curva em 310,9 °C em que há uma perda gradual de 25% da massa até 343 °C. A partir desta temperatura inicia a etapa em que a perda de massa é acentuada, com taxa máxima em 400,5°C e término em 435 °C. A massa remanescente desta etapa é de 8,22% e é degradada até 620 °C, restando 0,7% de material residual. A decomposição da CC ocorre na mesma faixa de temperatura da BN, enquanto a da P ocorre em temperaturas menores do que a BN.

Uma pequena perda de massa de aproximadamente 5% no termograma da borracha natural é observada entre 154-215 °C e pode estar relacionado ao ácido esteárico presente no látex e outros componentes presentes no látex. A BN apresentou duas etapas de perda de massa: a primeira com maior perda de massa inicia em 327 °C, apresenta taxa máxima em 358,7 °C e termina em 451 °C, o material removido foi de 89%. Nesta etapa há a despolimerização e ciclização da BN e são liberadas moléculas menores da cisão das cadeias poliméricas, como monômeros, dímeros, trímeros, etc. A última etapa tem maior taxa em 491°C e termina em 528,5 °C restando 1,1% de resíduo. Esta etapa é atribuída às redes reticuladas e ciclizadas que se degradam em temperaturas mais elevadas [114,115].

A fim de investigar o efeito sinérgico da mistura dos componentes do ligante na decomposição foi utilizada a relação entre a perda de massa de cada componente do ligante com a dos ligantes, conforme é descrito por Cai et al. [116] na análise da mistura de carvão e os polímeros polipropileno (PP) polietileno de baixa (LDPE) e alta massa molecular (HDPE) e através da Equação 13:

$$\Delta W = W_{\text{ligante}} - (x_1 W_1 + x_2 W_2) \quad (13)$$

Onde ΔW é a diferença da perda de massa do ligante em relação aos seus componentes isolados, W_{ligante} é a perda de massa do ligante, x_1 e x_2 são as frações mássicas de cada componente e W_1 e W_2 são as perdas de massa de cada componente. O comportamento térmico dos ligantes BN/P é apresentado na Figura 54.

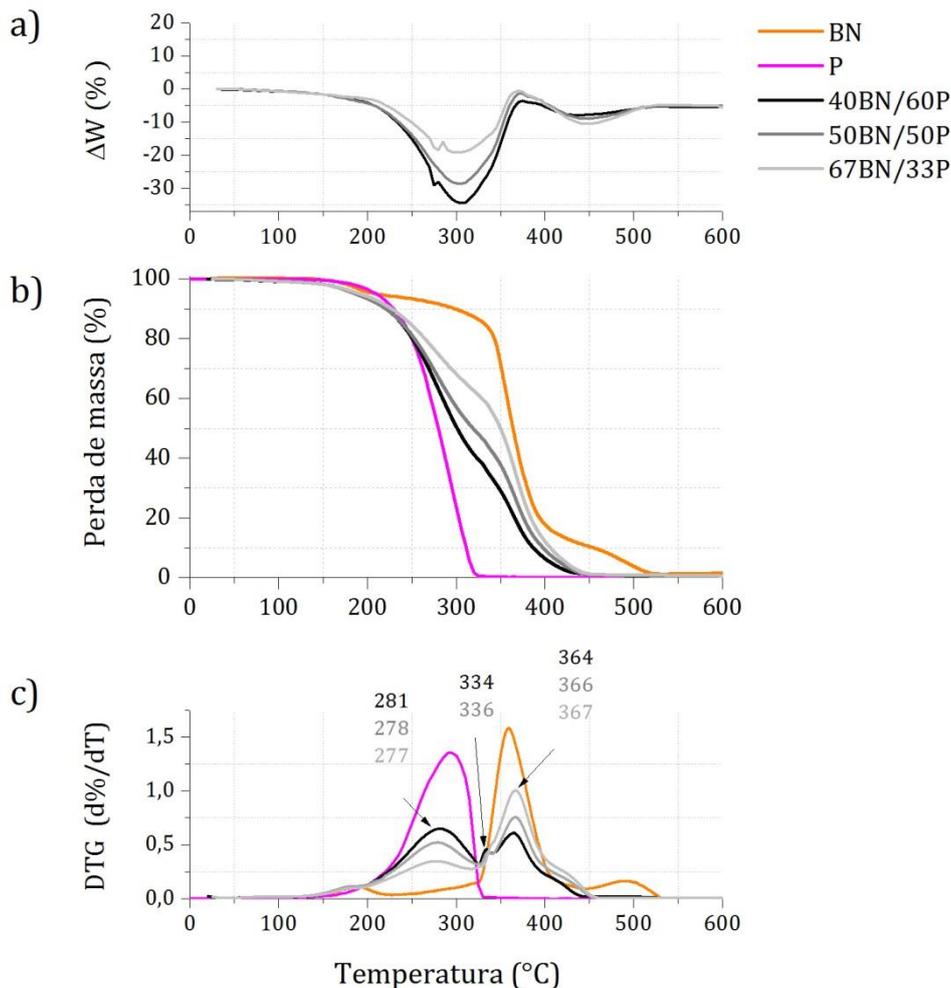


Figura 54: a) Efeito sinérgico entre os componentes do ligante BN/P na perda de massa, b) perda de massa em função da temperatura da BN, P e dos ligantes BN/P e c) derivada das curvas de perda de massa. As temperaturas em que a taxa de perda de massa é máxima para cada composição é apontada no gráfico DTG.

De acordo com as curvas de TGA (Figura 53b) e DTG (Figura 53c), as composições 40BN/60P e 50BN/50P apresentaram três etapas de perda de massa e a composição 67BN/33P apresentou duas etapas. A primeira etapa presente em todas as composições é referente à perda de P e AE entre 200-325 °C. A perda de massa desta etapa foi menor com a redução do teor de P no ligante. A segunda não está presente nas curvas da P e BN e é observada somente nos ligantes 40BN/60P e 50BN/50P. Este evento indica que a evaporação de parte da P é dificultada pela BN e suas moléculas são liberadas por difusão no polímero, o que retarda sua saída completa em uma única etapa. A terceira e última etapa ocorre a degradação da BN, com início em 340 °C e término em 447°C na composição 40BN/60P, 460 °C na 50BN/50P e 470 °C na 67BN/33P. Análogo à etapa da P, o aumento da perda de

massa desta etapa é relacionada ao aumento de BN. Entre 400-450 °C é observado um ombro nas curvas de DTG dos ligantes, que pode ser da etapa de degradação dos produtos reticulados e da ciclização da BN, porém nos ligantes ocorre em temperatura inferior do que na BN e conjuntamente com o processo de despolimerização da BN, pois os picos da DTG se sobrepõem. O percentual de resíduo de cada composição após o término da decomposição em 600°C foi de 0,35% para 50BN/50P, 0,60% para 67BN/33P em e a composição 40BN/60P não restou material residual. A influencia dos componentes na perda de massa do ligante é apresentada na Figura 54a. A etapa de evaporação da P é influenciada pela BN e esta influencia é maior com o aumento de P na composição. A etapa de degradação da BN é pouco influenciada pela adição de P, pois ela é removida nas etapas anteriores. Os valores negativos de ΔW demonstram que a evaporação da P é retardada no ligante e que o aumento do teor de P aumenta esse efeito.

As curvas térmicas de TGA e DTG dos ligantes BN/CC estão nas Figuras 55b e 55c, respectivamente.

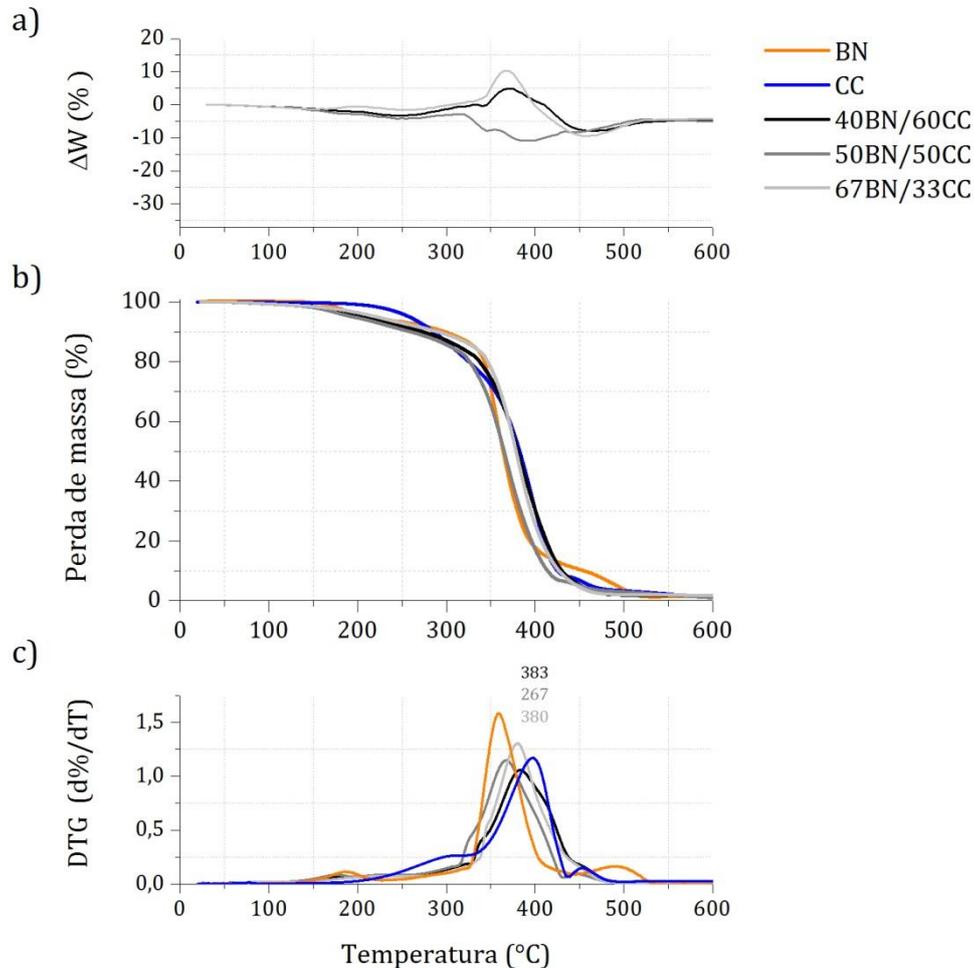


Figura 55: a) Efeito sinérgico entre os componentes do ligante BN/CC na perda de massa, b) perda de massa em função da temperatura da BN, CC e dos ligantes BN/CC e c) derivada das curvas de perda de massa. As temperaturas em que a taxa de perda de massa é máxima para cada composição é apontada no gráfico DTG.

Há uma pequena perda de massa até 205°C de 5,6, 5,0 e 3,9% para as composições 40BN/60CC, 50BN/50CC e 67BN/33CC, respectivamente. Essa perda de massa é referente ao AE e com o aumento de BN na composição do ligante a perda de massa diminui, apesar de o percentual de AE adicionado no ligante ser de 5% em massa. A difusão de AE entre as cadeias de BN retarda a sua remoção da peça. Conjuntamente pode haver evaporação da CC que se encontra na superfície da peça, o que explica a perda acima de 5% em massa na composição 40BN/60C. Até 338 °C a perda de massa é lenta, com perda entre 16-17% de massa em todas as composições e pode ser atribuída ao processo contínuo de evaporação da CC e do AE remanescente. Após há uma redução acentuada de massa, onde a maior parte do ligante é decomposto. O término desta etapa foi em aproximadamente

500 °C em todas as composições e o teor de resíduo foi de 1,64% para 40BN/60CC, 0,67% para 50BN/50CC e de 1,78% para 67BN/33CC. O teor de material residual foi superior aos ligantes BN/P, entretanto a influencia da mistura na perda de massa de cada componente é baixa, conforme pode ser observado na Figura 55a. A BN e a CC tem a principal etapa de perda de massa na mesma faixa de temperatura, por isso, diferentemente do ligante BN/P, os picos do efeito sinérgico de perda de massa da C e da BN são sobrepostos. Um pequeno pico negativo acima de 450 °C também está presente nos ligantes BN/P e é referente a ultima etapa de decomposição da BN. Outra diferença encontrada foi que nas composições 40BN/60CC e 67BN/33CC o valor de ΔW foi positivo entre 350-420 °C, o que representa que a decomposição dos componentes no ligante foi mais acentuada do que eles isolados. Na composição 50BN/50CC houve efeito contrário às outras composições BN/CC.

As curvas de TGA, DTG e a relação sinérgica entre os componentes do ligante na perda de massa dos ligantes BN/P+CC estão na Figura 56.

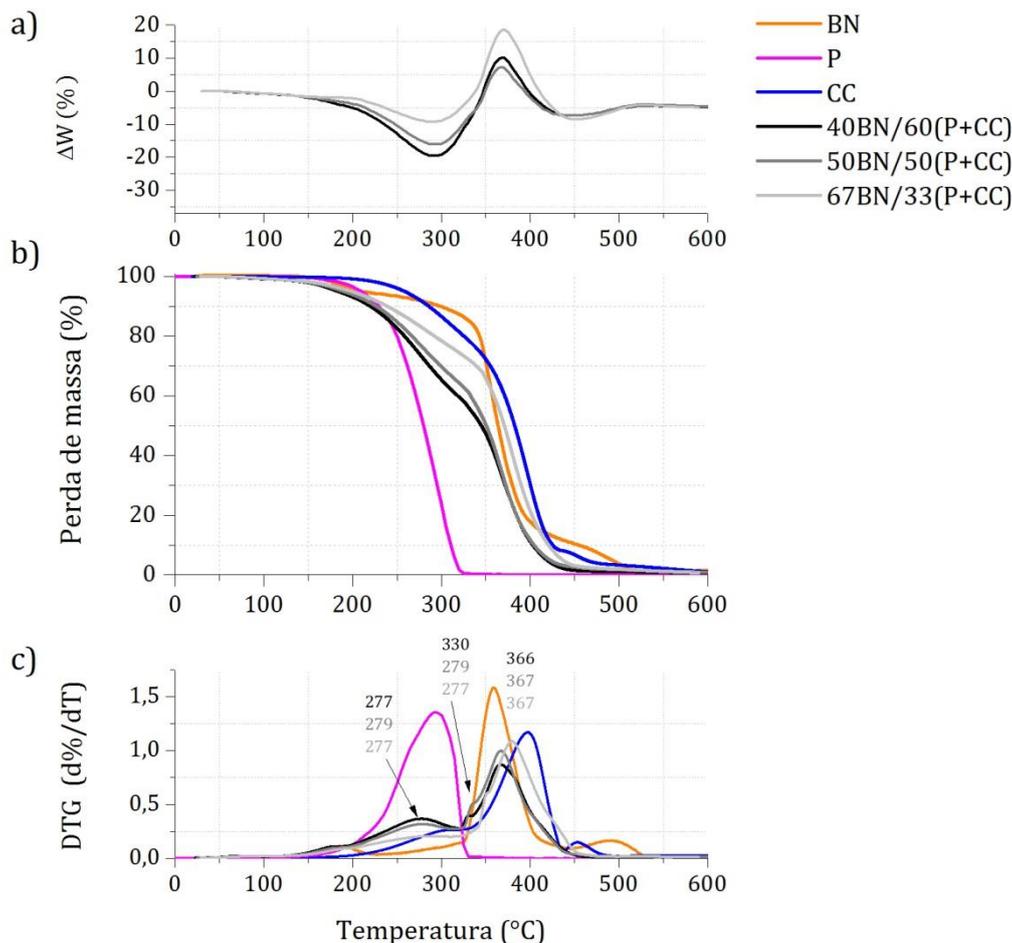


Figura 56: a) Efeito sinérgico entre os componentes do ligante BN/P+CC na perda de massa, b) perda de massa em função da temperatura da BN, P e CC e dos ligantes BN/P+CC e c) derivada das curvas de perda de massa. As temperaturas em que a taxa de perda de massa é máxima para cada composição é apontada no gráfico DTG.

Em 130 °C inicia a perda de massa nos ligantes e um ombro é observado nas curvas DTG em torno de 180 °C nas composições 40BN/60(P+CC) e 50BN/50(P+CC). A perda da P inicia abaixo de 200°C e termina em 320,7 na composição 40BN/60(P+CC), 315,7 °C no ligante 50BN/50(P+CC) e em 326 °C na 67BN/33(P+CC). Uma etapa intermediária é observada, na mesma faixa de temperatura encontrada nos ligantes BN/P, e diminui com o aumento da proporção de BN no ligante. Entretanto, diferentemente dos ligantes BN/P não chega a formar um pico nas curvas de DTG. O teor de resíduo nos ligantes foi de 0,53% para 40BN/60(P+CC), 0,70% para 50BN/50(P+CC) e de 0,53% para 67BN/33(P+CC). Nas curvas do efeito sinérgico (Figura 56a) dos componentes é observada a redução da perda de P no ligante em relação à P isolada entre 150-350

°C. Na faixa de temperatura de decomposição da BN e CC o efeito sinérgico entre eles causou o aumento da perda de massa em relação à BN e CC isolados, pois apresentou valor de ΔW positivo. Isto indica que a decomposição da CC não é obstruída pela BN, pois ambas são decompostas na mesma faixa de temperatura.

Extração térmica do ligante nas amostras injetadas

As temperaturas de decomposição do ligante na peça injetada podem apresentar diferenças causadas pela presença do pó que ocupa elevado volume na peça, pela pressão gerada pelo capilar entre as partículas que pode influenciar a evaporação dos componentes mais voláteis e no aumento da condutividade térmica que causa o aumento da transferência de calor no material e pode catalisar o processo de decomposição [117]. Foi realizada a análise de TGA nas peças injetadas, a taxa constante de 10 °C/min (mesma taxa de aquecimento utilizada nos ligantes) e as curvas de TGA e DTG foram comparadas com as curvas de TGA e DTG dos ligantes. Para avaliar as mudanças causadas pela taxa de aquecimento da extração térmica, foi extraído o ligante de peças injetadas na taxa de aquecimento constante de 0,1°C/min (equivalente a 6°C/h), da temperatura ambiente até 600 °C e a cada intervalo de 50 °C as amostras foram pesadas. Para analisar a massa residual foi descontado o teor de pó adicionado às amostras injetadas. Os valores teóricos da perda de massa máxima possível para esses sistemas são representadas por linhas tracejadas nos gráficos. Não foi considerada a possibilidade de ganho de massa devido à oxidação do metal, pois o TGA e a extração foram realizados em N₂ e vácuo para proteger o metal. As curvas de TGA dos ligantes e das peças injetadas, a massa das amostras durante extração térmica a 0,1 °C/min e as curvas de DTG para o ligante BN/P estão na Figura 57.

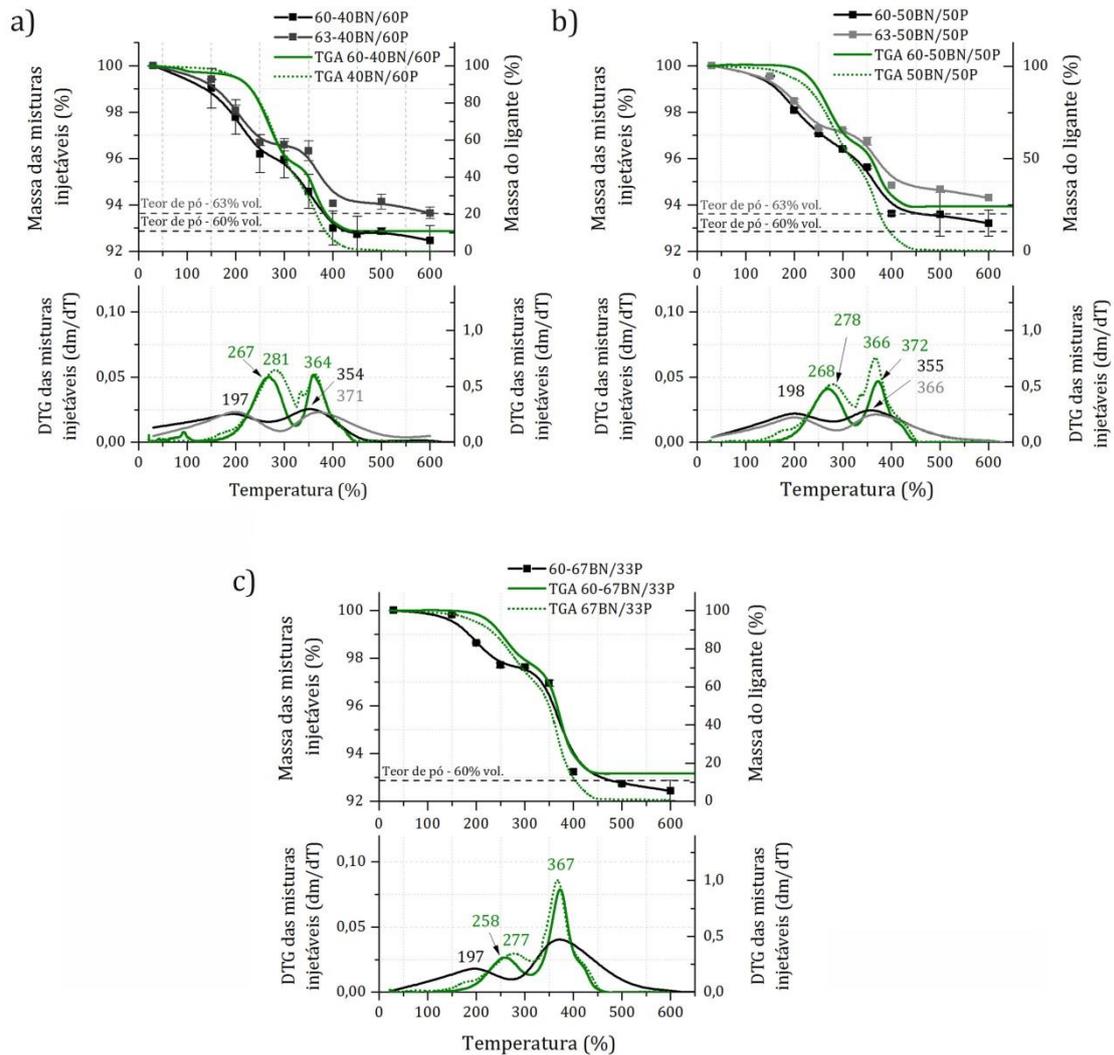


Figura 57: TGA das amostras injetadas contendo 60% vol. TGA dos ligantes e massa das amostras injetadas durante a extração térmica a taxa de 0,1°C/min (gráfico superior) e as curvas DTG referente ao TGA e as curvas derivadas da massa na extração térmica das peças injetadas (gráfico inferior) das composições a) 40BN/60P, b) 50BN/50P e c) 67BN/33P.

Os ligantes BN/P na peça injetada se decompõem em duas etapas em todas as composições. As composições ligantes 40BN/60P e 50BN/50P sem o pó (Figura 54) apresentaram três etapas de decomposição. O segundo estágio dos ligantes não ocorreu nas peças injetadas com essas composições e pode ser relacionada à remoção da P que ficou aprisionada na BN e é liberada lentamente por difusão. De acordo com as curvas de TGA das peças injetadas é possível observar que os processos de decomposição dos ligantes ocorreram em temperaturas abaixo do

que dos ligantes sem adição de pó, o que pode ser o efeito catalítico do pó que tende a acelerar os processos [71].

A perda de massa das amostras durante extração térmica apresentou diferenças em comparação às curvas de TGA das amostras injetadas. Apesar de ambas apresentarem duas etapas de extração térmica, as temperaturas destas etapas variaram, conforme observado nas três composições BN/P. As temperaturas da primeira etapa, que é referente à remoção da P, são menores do que nas curvas de TGA. A segunda etapa, em que ocorre a decomposição da BN, as temperaturas nas amostras com 60% vol. de pó foram similares às da curva de TGA. O aumento do teor de pó para 63% vol. de pó retardou a decomposição da BN. Conforme reportado por Hryha et al. [118] e Hidalgo et al. [119] a presença do pó causa o efeito catalisador pelo aumento da transferência de calor mas ao mesmo tempo pode retardar ou até suprimir a evaporação e o transporte de pequenas moléculas da peça devido a formação de uma cadeia de partículas que obstrui a saída dos produtos de decomposição. Isto justifica a influência do teor de pó na etapa de decomposição da BN, contudo a redução da temperatura de remoção da P é resultado da redução da taxa de aquecimento de 10 °C/min para 0,1 °C/min e do vácuo na extração, pois o teor de pó não influenciou a perda de massa. Hwang et al. [120] estudaram o efeito da extração em vácuo, solvente e ao ar na extração do ligante e foi observado que vácuo favorece a remoção de compostos de baixa massa molecular como a P e o AE.

A massa residual nas curvas de TGA das amostras com 60% vol. de pó variou com a proporção de P e BN no ligante. Na amostra 60-40BN/60P o material residual foi de 0,01%, enquanto que nas amostras 60-50BN/50P e 60-67BN/33P foi de 1,07 e 0,29% respectivamente. Nas peças com extração térmica o valor médio da massa nas amostras 60-40BN/60P e 60-67BN/33P foi um pouco inferior à massa de pó, mas considerando o desvio padrão pode-se dizer que a massa final é próxima à massa de pó na carga injetável. O aumento do teor de pó na amostra 63-40BN/60P não alterou a massa final, que se manteve próxima da massa de pó da carga. Nas amostras 60-50BN/50P e 63-50BN/50P o valor médio de massa final foi acima do teor da massa de pó, conforme confirmado pela análise de TGA.

Nos ligantes isolados, o teor de massa residual aumentou com o aumento da proporção de BN no ligante. Contudo, na análise de TGA das amostras injetadas a

composição 50BN/50P apresentou elevado valor de massa residual em comparação à amostra 60-67BN/33P, que apresenta maior teor de BN.

Na figura 58 são apresentadas as curvas de TGA dos ligantes BN/CC, das amostras injetadas contendo 60 vol. de pó, a massa das amostras injetadas contendo 60 e 63% vol. de pó em que o ligante foi extraído termicamente e as curvas DTG e as derivadas da massa durante a extração térmica.

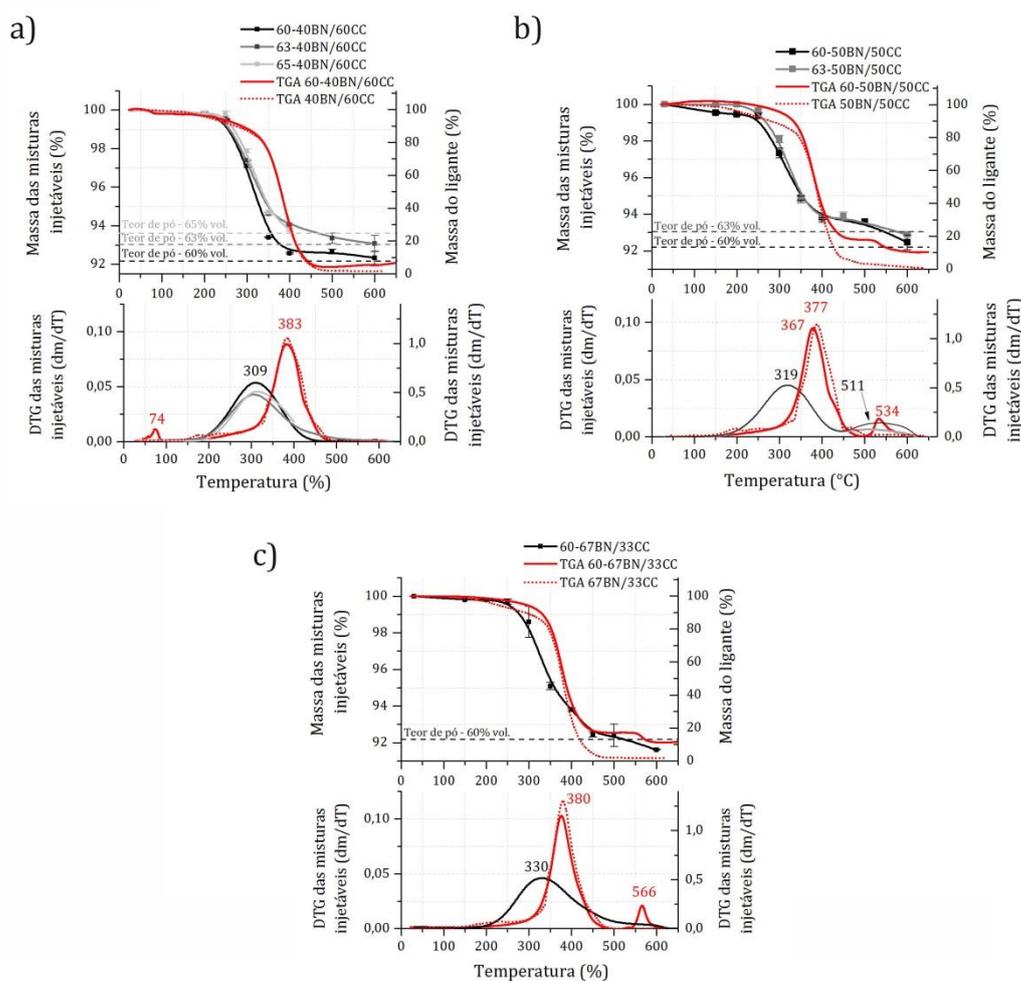


Figura 58: TGA das amostras injetadas contendo 60% vol., TGA dos ligantes e massa das amostras injetadas durante a extração térmica a taxa de 0,1°C/min (gráfico superior) e as curvas DTG referente ao TGA e as curvas derivadas da massa na extração térmica das peças injetadas (gráfico inferior) das composições a) 40BN/60CC, b) 50BN/50CC e c) 67BN/33CC.

A decomposição dos ligantes ocorreu em uma etapa em todas as composições, essa perda de massa ocorre a decomposição da CC e da BN simultaneamente. Um pico na curva DTG da amostra 60-40BN/60CC em 74 °C é referente a uma pequena perda de massa que pode ser da CC que fica na superfície da peça injetada. As

amostras 60-50BN/50CC e 67BN/33CC apresentaram um pico nas curvas de DTG no final da decomposição do ligante, em 534 e 566 °C que não é encontrada nas curvas de DTG dos ligantes isolados. Como relatado anteriormente, o efeito das partículas de pó podem bloquear a remoção das moléculas geradas na decomposição do polímero. Tudo indica que essa perda de massa seja a liberação dos produtos de decomposição da BN formados na última etapa de decomposição da BN, pois não é observada na amostra com menor teor de BN e o seu aumento na composição do ligante acentua essa decomposição. A faixa de temperatura de decomposição do ligante nas amostras extraídas termicamente é menor do que na curva de TGA das amostras injetadas em todas as composições. Isso demonstra que a temperatura de decomposição da CC depende da taxa de aquecimento e das condições de atmosfera do forno. No caso da extração térmica em vácuo, esta pode ter efeito similar à P, em que sua extração foi favorecida [120]. Para avaliar a contribuição de cada um desses fatores no favorecimento da remoção das ceras é indicado realizar a extração térmica em atmosfera inerte e comparar a perda de massa com a realizada em vácuo.

A massa final no TGA das amostras 60-40BN/60CC, 60-50BN/50CC e 60-67BN/33CC foi inferior à massa de pó. Nas amostras com extração térmica a média da massa de 60-40BN/60CC foi um pouco superior à massa de pó e em 63-40BN/60CC essa diferença diminuiu. A amostra 65-40BN/60CC após extração a 400°C se tornou frágil e inviabilizou a continuação da extração. Por esse motivo essa amostra foi removida dos experimentos posteriores. A amostra 60-50BN/50C apresentou massa final um pouco superior à massa de pó e a amostra 63-50BN/50CC a massa após extração foi similar à massa de pó, o que indica que para essa composição não há material residual após extração térmica do ligante com o aumento do teor de pó. A massa da amostra 60-67BN/33CC após extração térmica foi inferior à massa de pó.

Nas curvas de TGA dos ligantes isolados esse ligante foi o que apresentou maior material residual e era esperado encontrar material residual nas peças injetadas, entretanto isso não foi observado no TGA e na extração térmica das amostras injetadas. Isso sugere que a interação do ligante com as partículas do pó, que é causada pela natureza química polar da CC, influencie na decomposição do ligante na peça injetada.

As curvas de TGA dos ligantes BN/P+CC, das amostras injetadas contendo 60% e a perda de massa na extração térmica a $0,1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ são apresentadas na figura 59.

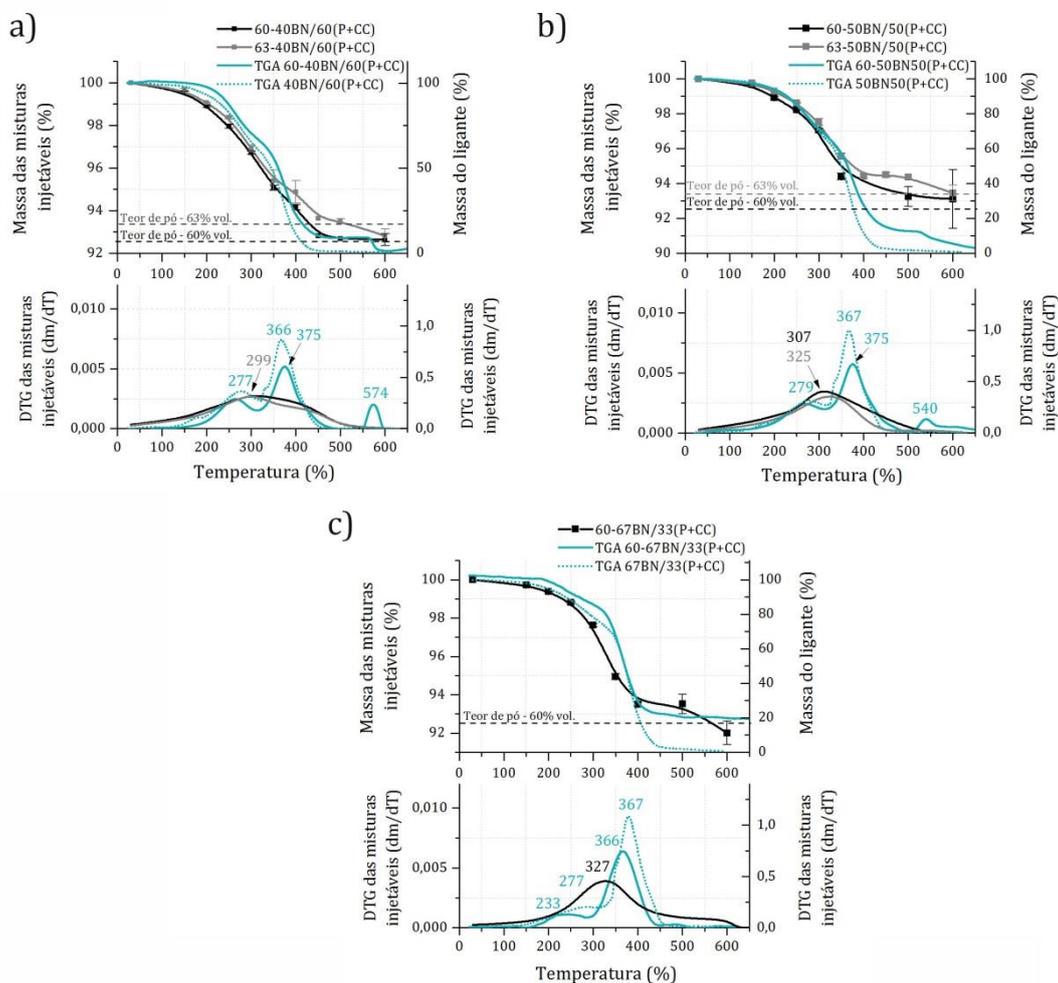


Figura 59: TGA das amostras injetadas contendo 60% vol., TGA dos ligantes e massa das amostras injetadas durante a extração térmica a taxa de $0,1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (gráfico superior) e as curvas DTG referente ao TGA e as curvas derivadas da massa na extração térmica das peças injetadas (gráfico inferior) das composições a) 40BN/60(P+CC), b) 50BN/50(P+CC) e c) 67BN/33(P+CC).

A decomposição do ligante nas curvas de TGA das amostras injetadas ocorreu em três etapas nas amostras 60-40BN/60(P+CC) e 60-50BN/50(P+CC) e em duas etapas na amostra 60-67BN/33P. A terceira etapa não foi observada nos ligantes e é relacionada, assim como nas amostras BN/CC, ao efeito das partículas de pó na remoção dos produtos de degradação. A massa final nas amostras 60-40BN/60(P+CC) e 60-50BN/50(P+CC) foram inferiores a massa de pó adicionado à carga injetável. No caso da amostra 60-50BN/50(P+CC) a diferença entre a massa

final e a massa de pó foi de 2,2%, o que pode ser consequência de segregações na amostra injetada e a região na amostra selecionada para a análise de TGA seja a parte rica em ligante. A massa residual no TGA da amostra 60-67BN/33(P+CC) foi de 0,34%. Nas amostras extraídas termicamente a decomposição do ligante ocorre em uma etapa em todas as composições. A redução da taxa de aquecimento causou a redução da faixa de temperatura da segunda etapa de decomposição, que é referente à decomposição da BN e da CC e sobrepôs esses com a evaporação da P. Nesses ligantes ocorrem os processos concorrentes de decomposição da BN, da CC e a evaporação da P.

As temperaturas de decomposição das amostras BN/P+CC com extração térmica foi semelhante às amostras de TGA. A média da massa após extração térmica na amostra 60-40BN/60(P+CC) foi um pouco superior à massa de pó e na amostra 63-40BN/60(P+CC) foi igual ao valor do teor de pó. O material residual da amostra 60-50BN/50(P+CC) após extração térmica foi de 1,1% e apresentou um elevado desvio padrão de 1,68. A discrepância entre massa residual e a massa final da curva de TGA e o elevado desvio padrão demonstram que essa amostra não é homogênea, portanto não é adequada ao processo MPI. Na amostra 60-67BN/33(P+CC), após extração térmica, a massa final foi inferior à massa de pó da carga, mas considerando o desvio padrão o valor é próximo à massa de pó.

O material residual é composto por produtos carbonáceos que auxiliam a formação de cementita no ferro. Um ligante adequado para o processo MPI não deve alterar a composição química do material do pó, o que leva a mudanças nas propriedades da peça sinterizada. Pelas análises térmicas foi possível observar que a proporção entre BN e cera(s) no ligante influenciou na quantidade de material residual. As composições com proporção de cera(s) superior à BN apresentaram pequena quantidade de material residual enquanto que as composições com proporção de BN superior à de cera(s) apresentou perda de massa superior à massa de pó adicionada à carga injetável. Isso indica que a BN apresenta pequena interação com as partículas de ferro e durante o processo de carga há o desprendimento de pó, assim a proporção de pó na peça injetada é inferior à adicionada na carga. Na proporção em que a(s) cera(s) e BN estão em igual proporção houve um comportamento diferente para cada tipo de ligante. O ligante 50BN/50P apresentou material residual mesmo com o aumento do teor de pó na

carga, o ligante 50BN/50CC apresentou pequena quantidade de resíduo com 60% vol. pó e com o aumento do teor de pó não se observou massa residual e o ligante 50BN/50(P+CC) apresentou uma grande variação na massa final nas amostras com 60% vol. de pó e em 63% vol. de pó não apresentou material residual. A adição de P e CC no ligante 50BN/50(P+CC) causou segregações na peça injetada. Essa segregação foi reduzida com o aumento do teor de pó.

Extração por solvente

Após realizar a extração térmica nas amostras, foi considerado o longo tempo dispendido nesta etapa, que foi de 85 horas. Para minimizar este tempo foi utilizada a extração por solvente previamente a extração térmica. Foram testados dois solventes: hexano nos ligantes contendo P e acetato de etila nas amostras contendo CC. O ligante contendo P+CC foi analisado em ambos os solventes.

As amostras em hexano se fragmentaram, mesmo mantendo o banho na temperatura ambiente. Na extração com acetato de etila foram utilizadas duas temperaturas de 50 e 60°C. Em 60°C as amostras começaram a soltar fragmentos no formato de cascas a partir de 2h de extração. Em 50°C as amostras contendo o ligante BN/P+CC apresentaram o mesmo efeito do que na extração a 60°C. As amostras 60-40BN/60CC e 63-40BN/60C após 1,5h de extração começaram a trincar. As amostras 60-50BN/50C, 63-50BN/50C e 60-67BN/33C foram as únicas a não apresentarem defeitos na extração com acetato de etila a 50°C. As imagens das amostras estão na Figura 59. Ani et al. [121] relatou o surgimento de trincas nas peças injetadas com o aumento da temperatura. O aumento da temperatura causa o aumento da difusividade da cera e pode acabar provocando defeitos na peça. Nas amostras com o ligante 40BN/60CC essa estrutura formada pela BN também é observada (Figura 60b) na parte interna da peça, entretanto na superfície da peça é formada uma casca após a extração.

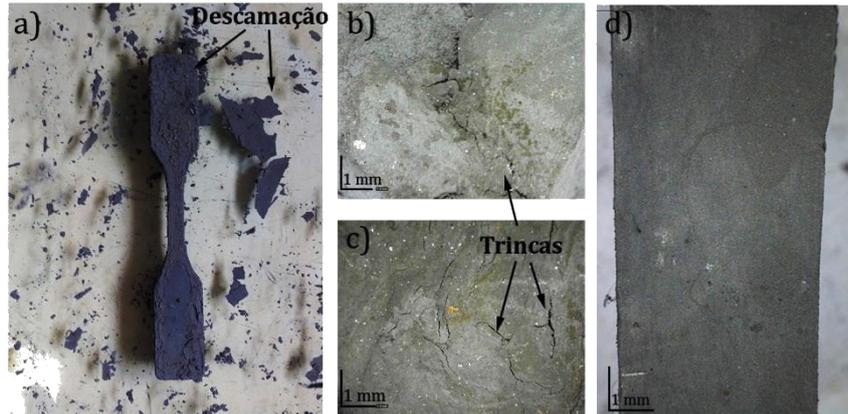


Figura 60: Extração em acetato de etila a 50 °C, a) descamação da superfície da amostra 60-50BN/50(P+CC) após 4h de extração, trincas superficiais nas amostras b) 60-40BN/60CC, c) 63-40BN/60CC após 2h de extração e d) Superfície da amostra 60-50BN/50CC após 4h de extração por 4h.

A perda de massa com o tempo de extração das amostras é apresentado nos gráficos na Figura 61. A proporção entre BN e CC no ligante não influenciou o comportamento da curva de massa de ligante *versus* tempo de extração, somente houve a redução da massa de ligante extraído com o aumento da proporção de BN no ligante. Isso demonstra que os componentes do ligante que são removidos são a CC e o AE. O aumento do teor de pó causou a redução de ligante extraído e é relacionada à maior dificuldade de difusão das moléculas de C através da peça devido à estrutura mais compactada de pó. De acordo com Ani et al. [121] a microestrutura da peça, ou a posição dos componentes da carga injetável na peça altera a difusão da cera durante a extração térmica. Hwang et al. [122] observaram a redução da taxa de difusão da P com o aumento do teor de pó na peça moldada e foi associada com a redução da porosidade e da área de fluxo do componente solúvel.

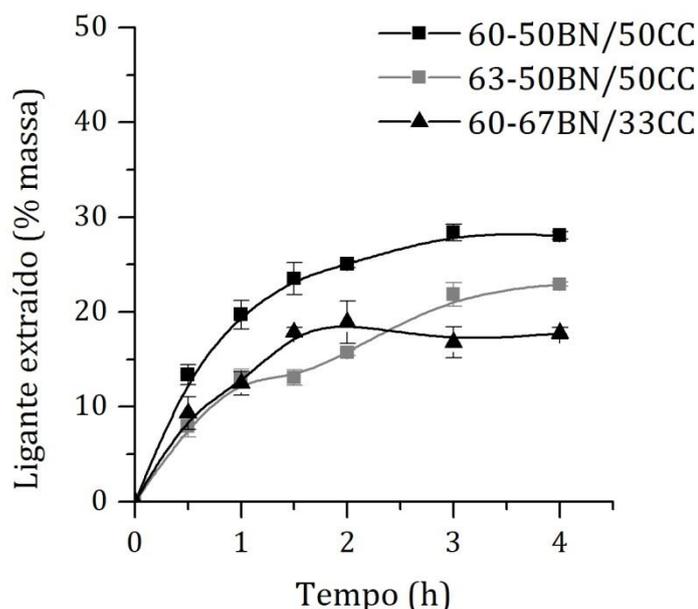


Figura 61: Gráficos da massa de ligante removido em função do tempo de extração em acetato de etila a 50°C das amostras a) 60-50BN/50CC e 63-50BN/50CC e b) 60-67BN/33CC.

Foi observada, em todas as amostras, uma acentuada perda de massa até 1,5h nas amostras contendo 60% vol. pó e até 1h na amostra contendo 63% vol de pó. Após esse tempo, há redução da perda de ligante da peça até esta não variar mais, que é em torno de 3h de extração. A extração por solvente ocorre em duas etapas: Inicialmente há a dissolução dos componentes solúveis do ligante, nessa etapa a taxa de perda de massa pode chegar ao dobro da segunda etapa, que é lenta e é controlada pela difusão do material pelos poros na peça. Com o aumento do tempo de imersão, os caminhos para difusão dos componentes solúveis são mais estreitos de tortuosos, como consequência a taxa de difusão é reduzida [57].

Nas Figuras 62, 63 e 64 estão as imagens de MEV antes e após 4h de extração do solvente das amostras 60-50BN/50CC, 63-50BN/50CC e 60-67BN/33CC, respectivamente. Após a extração por solvente a microestrutura da superfície apresenta mais poros que foram gerados na primeira etapa da extração. O aumento do teor de pó reduziu a quantidade de poros formados. Como visto nos gráficos da Figura 60 e comentado anteriormente, o aumento do teor de pó dificulta a difusão dos compostos. Nas imagens do interior da peça os poros formados na extração do solvente são maiores na peça com menor teor de pó. Pelas microestruturas das amostras 60-67BN/33CC e 60-50BN/50CC após

extração é possível notar que os poros estão entre as partículas e a BN, o que leva a supor que a CC molhava a superfície das partículas enquanto a BN forma uma rede tridimensional ao redor da cera que fica na interface entre a BN e as partículas de ferro.

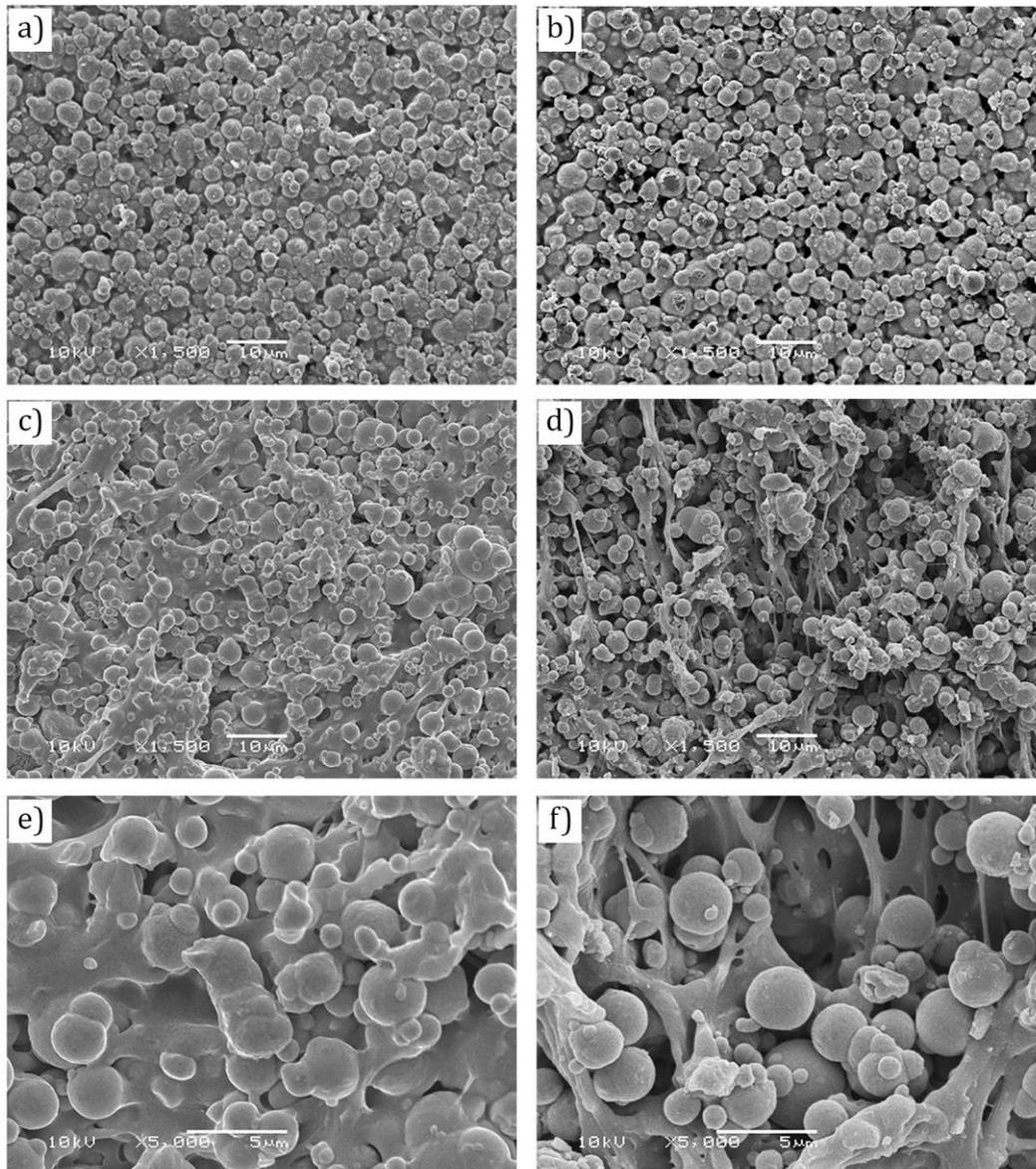


Figura 62: Imagens de MEV da amostra 60-50BN/50CC: superfície (a) e interior (c, e) da amostra injetada, superfície (b) e interior (d, f) da amostra após extração em acetato de etila por 4h.

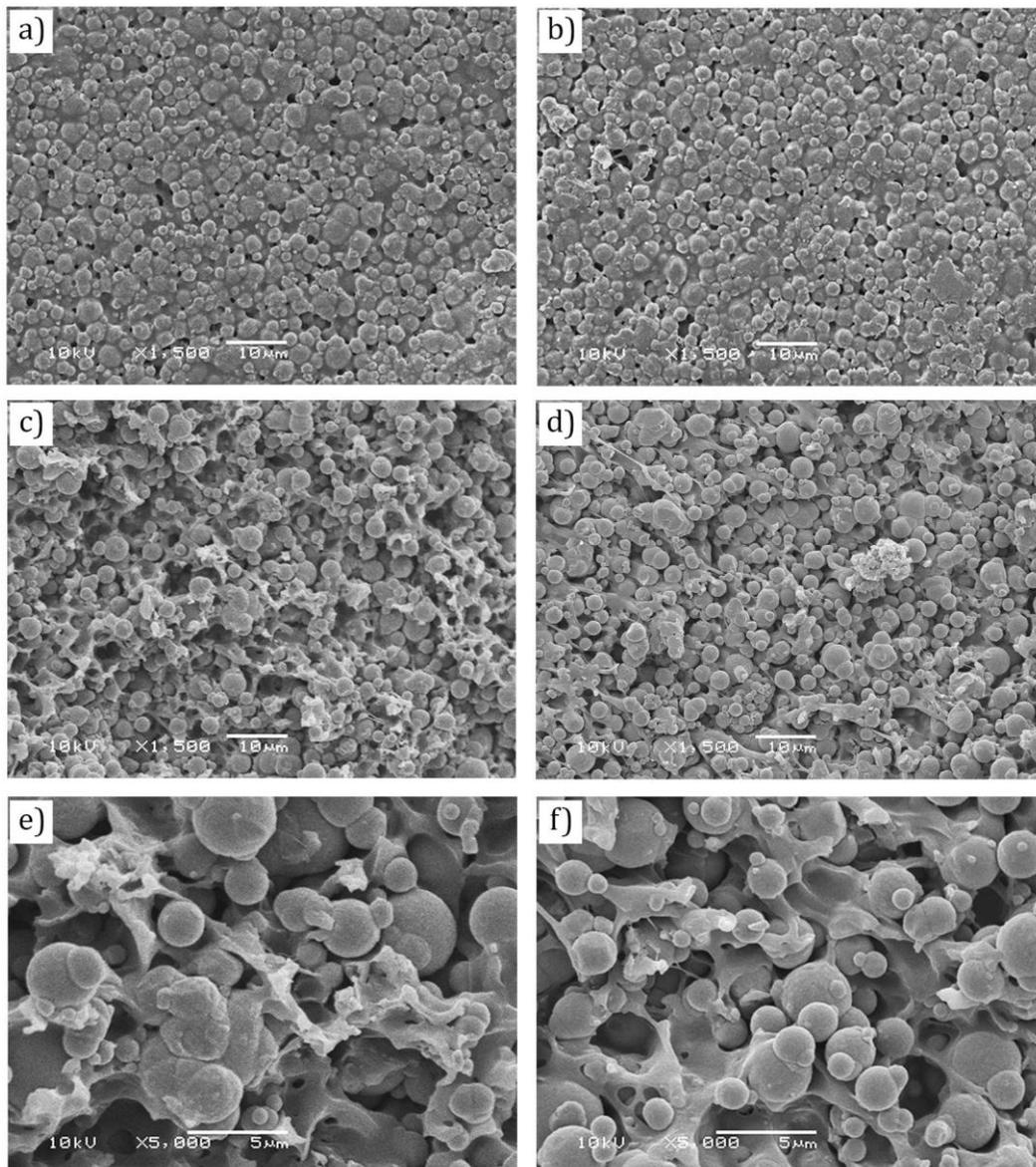


Figura 63: Imagens de MEV da amostra 63-50BN/50CC: superfície (a) e interior (c, e) da amostra injetada, superfície (b) e interior (d, f) da amostra após extração em acetato de etila por 4h.

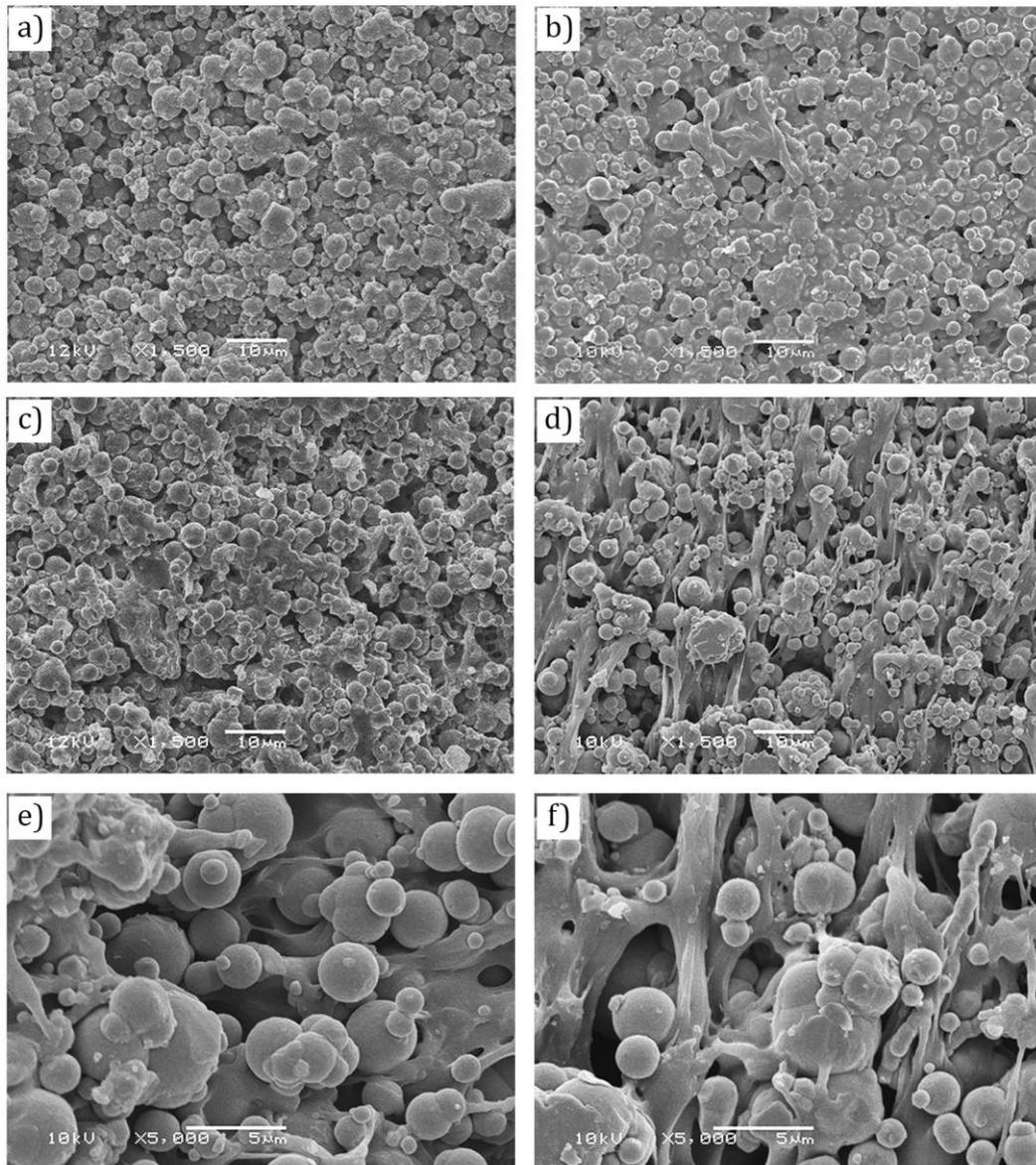


Figura 64: Imagens de MEV da amostra 60-67BN/33CC: superfície (a) e interior (c, e) da amostra injetada, superfície (b) e interior (d, f) da amostra após extração em acetato de etila por 4h.

4.6 Propriedades finais

As propriedades das peças sinterizadas são consequência das etapas anteriores e do processo MPI e das condições de sinterização. As amostras em que foi realizada a extração por solvente seguida pela extração térmica não apresentaram defeitos aparentes, conforme pode ser observado na Figura 65 a amostra 60-50BN/50CC após sinterização.



Figura 65: Amostra 60-50BN/50CC após extração por solvente e sinterização.

A retração linear é uma das características do processo MPI e deve ser considerada no projeto do molde. A retração é consequência das condições de processamento, natureza do ligante e teor de pó adicionado à carga injetável. É indicado que a retração seja isotrópica, que é resultado de uma microestrutura homogênea [92]. A Figura 66 mostra a amostra injetada, após extração térmica e sinterizada preparadas com cargas injetáveis contendo 60% vol de pó.



Figura 66: a) Amostra injetada, b) após extração térmica e c) sinterizada.

Com a finalidade de analisar o efeito do ligante na retração linear das amostras sinterizadas, foram analisadas as amostras contendo 60% vol. de pó, conforme apresentado na Figura 67. Foi considerada a retração linear em diferentes posições na amostra para avaliar se houve variação na retração linear durante a sinterização. No ligante BN/P (figura 67b) todas as composições apresentaram variação da retração na dimensão l. Nos ligantes BN/CC e BN/P+CC (figuras 67c e

67d) as amostras contendo proporção e cera superior à de BN apresentaram elevada retração linear nesta mesma dimensão da amostra. As outras amostras destes ligantes não apresentaram variações na retração linear.

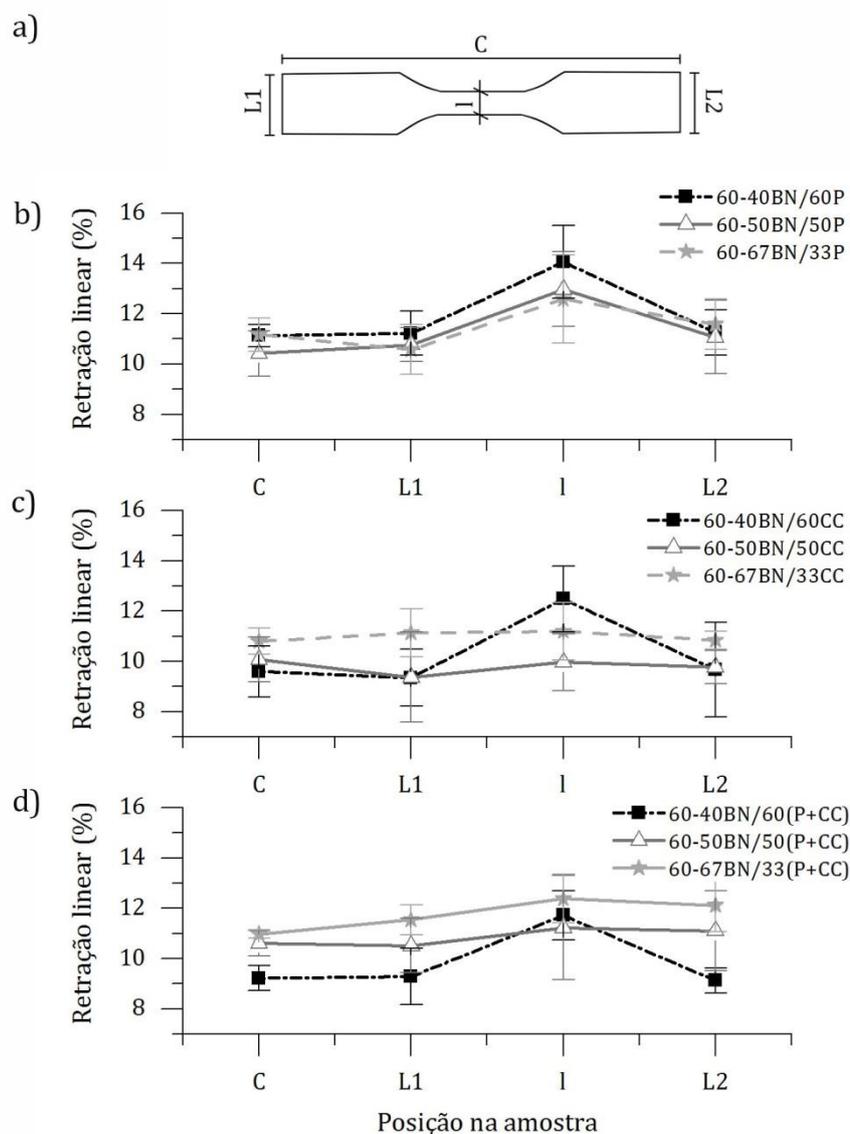


Figura 67: a) Posições da amostra em que foi mensurada a retração linear e a retração linear das amostras preparadas com as cargas injetáveis com 60% vol. de pó e ligante: b) BN/P , c) BN/CC e d) BN/P+CC.

Apesar da amostra 60-50BN/50(P+CC) não apresentar variações na retração linear, houve distorção durante a sinterização desta amostra em todas as peças. O mesmo foi observado na amostra 60-40BN/60CC. A Figura 68 mostra a amostra 60-40BN/60CC sinterizada. A distorção é um dos principais defeitos encontrados em peças pelo processo MPI e, diferentemente de outros defeitos como bolhas, trincas e perda de formato, não pode ser eliminado reduzindo a taxa de extração

do ligante [42]. As amostras 63-40BN/60CC e 63-50BN/50(P+CC) não apresentaram distorção. De acordo com Li et al. [42] o aumento do pó é um dos fatores que contribui para reduzir ou eliminar o defeito. Os outros fatores são alterar a composição do ligante e os parâmetros de moldagem por injeção.



Figura 68: Amostra 60-40BN/60CC com distorção causada durante a sinterização.

O aumento do teor de pó nas cargas injetáveis influenciou a retração linear das amostras, conforme pode ser observado na Figura 69. A diferença na retração linear na posição I nas amostras com proporção de cera superior a de BN foi reduzida com o aumento do teor de pó, o que demonstra que o aumento do teor de pó reduziu a variação de retração linear na amostra. Entretanto, na composição 40BN/60(P+CC), a diferença na retração linear na posição I se manteve e na composição 50BN/50(P+CC) a amostra apresentou o aumento da retração linear na posição I.

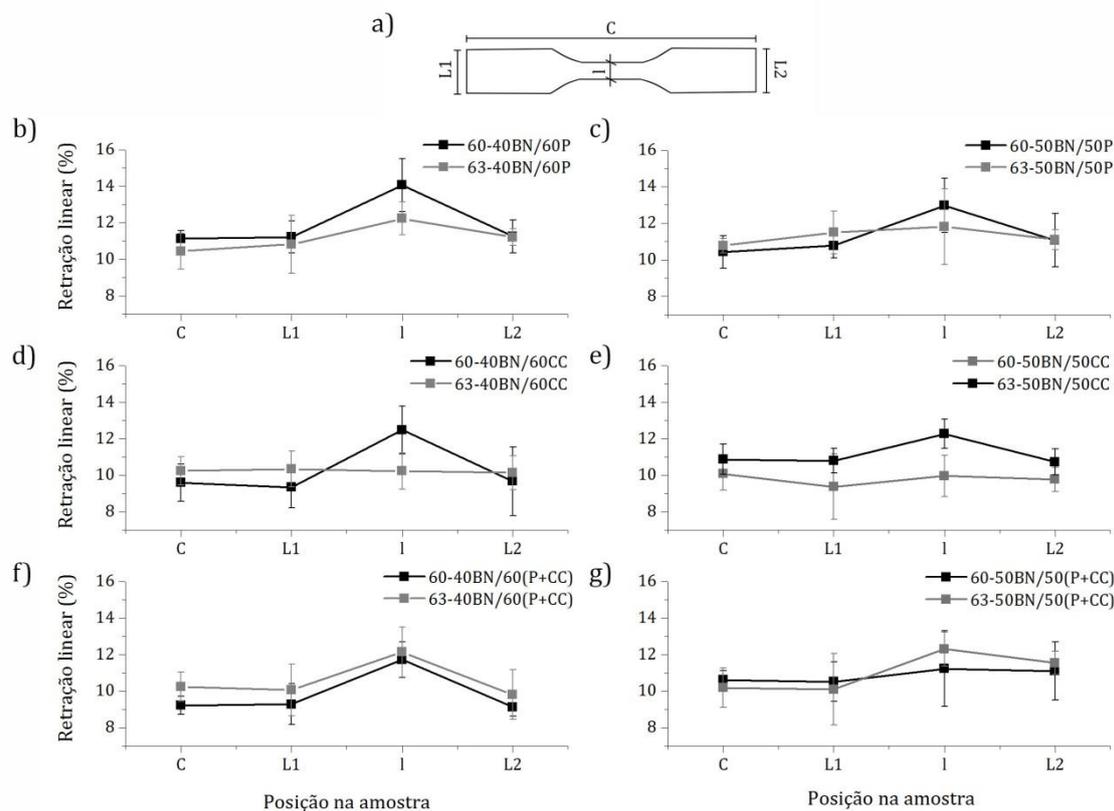


Figura 69: a) Posições da amostra em que foi mensurada a retração linear e a retração linear das amostras preparadas com as cargas injetáveis com 60 e 63% vol. de pó nas composições de ligante: b) 40BN/60P, c) 50BN/50P, d) 40BN/60CC, e) 50BN/50CC, f) 40BN/60(P+CC) e g) 50BN/50(P+CC).

O valor de retração linear não variou significativamente com o aumento do teor de pó nas amostras BN/P, com exceção da posição I. Na composição 40BN/60CC houve o aumento da retração linear com o aumento do teor de pó e na composição 50BN/50CC foi observado o comportamento oposto. Na composição 40BN/60(P+CC) o aumento do teor de pó aumentou a retração linear, porém a diferença de retração na posição I se manteve. Na composição 50BN/50(P+CC) o aumento do teor de pó gerou maior retração na posição I, mas nas outras dimensões não foram observadas mudanças significativas.

De acordo com os resultados de retração linear, o aumento do teor de pó contribui para a redução da variação na retração linear do material sinterizado. Nas composições 40BN/60(P+CC) e 50BN/50(P+CC) o aumento do teor de pó não foi suficiente para reduzir a anisotropia na retração. Esses ligantes apresentaram conjuntamente com o ligante 67BN/60P elevada variação da viscosidade com a temperatura (alta energia de ativação) que gera mudanças no fluxo durante injeção, principalmente em regiões no molde onde há mudanças geométricas, em

que a taxa ou velocidade de escoamento varia. As variações de fluidez podem gerar segregações ou gradientes de concentração de pó na peça injetada, que é observada pela variação de retração linear após a sinterização.

A densidade relativa das amostras sinterizadas contendo 60% vol. de pó foi analisada e a sua relação com a retração linear está na Figura 70. Na análise da densidade, Foi observado que o aumento de BN no ligante causou a redução da densidade no ligante BN/P e o aumento da densidade nas composições BN/CC e BN/P+CC. O ligante BN/CC apresentou maior densidade dentre os ligantes, exceto na amostra 60-40BN/60CC, em que o valor foi bem próximo da amostra 60BN/60P. A densidade aumentou conjuntamente com a retração linear em quase todas as amostras, contudo no ligante BN/P o aumento de BN de 50 para 67% em massa causou a redução da densidade e aumento da retração.

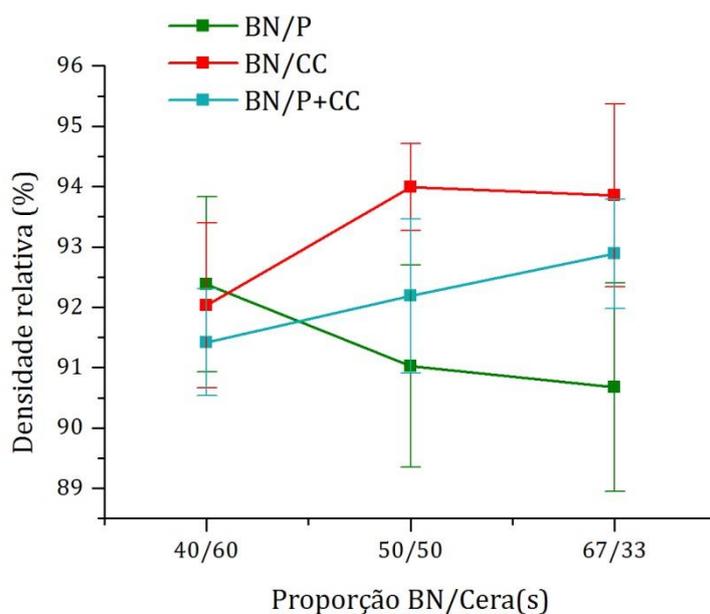


Figura 70: Relação da densidade e da retração linear em função do ligante e proporção de BN no ligante.

Lin e German [64] relataram a densidade relativa do ferro carbonil sinterizado a 1200°C por 1 hora em vácuo de 92,6% e a 1300 °C pelo mesmo período de tempo de 96,2%. As amostras forma obtidas pelo processo MPI e ligante à base 20% PP, 69% P, 10% CC e 1% AE (% em massa). A amostra 60-50BN/50CC apresentou resultado superior a este, chegando a 94%. Entretanto outras amostras apresentaram densidade relativa inferior à relatada, que podem ser consequência da presença de defeitos internos, conforme apresentado na figura 70.

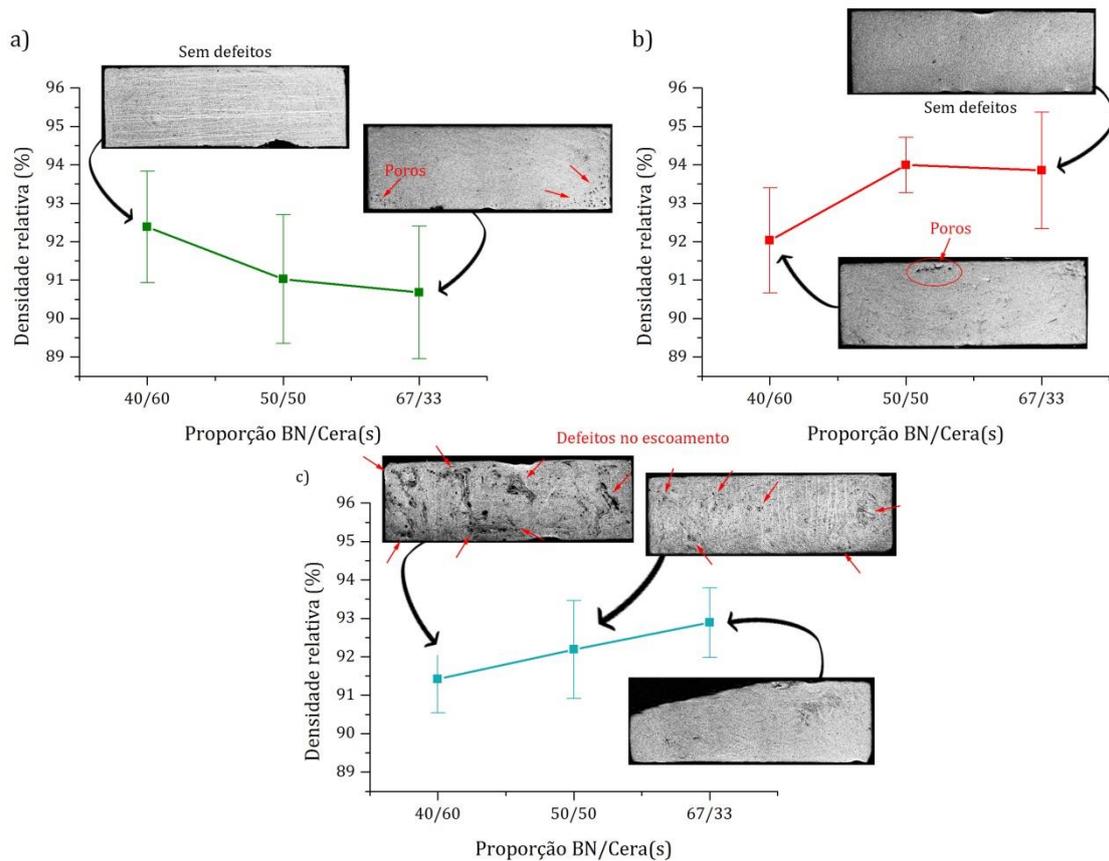


Figura 71: Relação entre a densidade relativa e a presença de defeitos: a)BN/P, b)BN/CC e c)BN/P+CC . As imagens são da seção do corte na região L1 e L2 com ampliação de 50x.

Através do método ANOVA e utilizando o teste Tukey (significância de 0,05) foi análise da densidade em função do aumento do teor de pó (Figura 72). As densidades não variaram significativamente com o aumento do teor de pó de 60 para 63%, exceto para a amostra 40BN/60P, em que houve a redução da densidade com o aumento de pó.

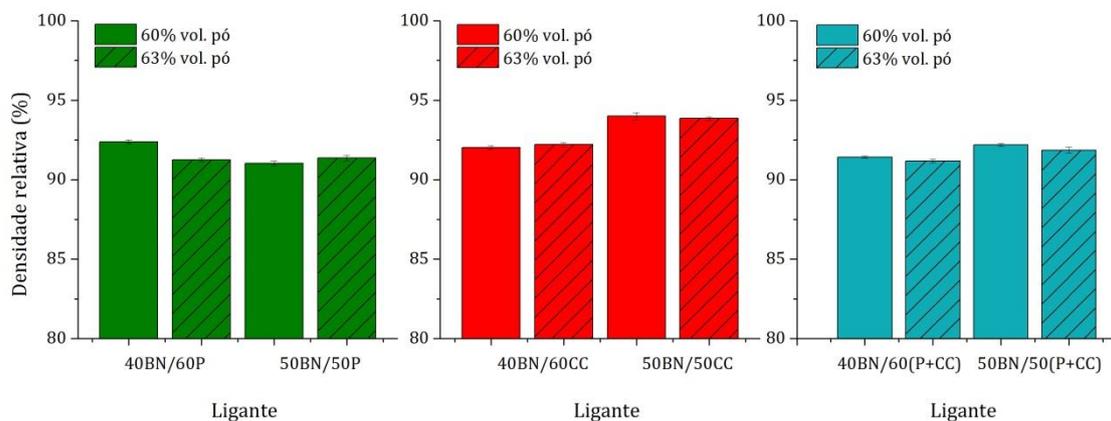


Figura 72: Densidade relativa das amostras contendo 60 e 63% vol. de pó e ligante a) BN/P, b) BN/CC e c) BN/P+CC.

A influência do ligante e do teor de pó no tamanho médio dos poros nas amostras sinterizadas é apresentada na Figura 73. A proporção de cera(s) e BN influenciou a porosidade das amostras de maneira semelhante nos ligantes BN/P, BN/CC e BN/P+CC (Figura 73a). O aumento da proporção de BN em relação à(s) cera(s) causou o aumento do tamanho médio de poros. Na microestrutura das amostras injetadas observou-se que o aumento de BN aumentou a porosidade nas amostras. Esses poros gerados durante o processamento são difíceis de serem fechados durante a sinterização e assim permanecem na microestrutura da peça.

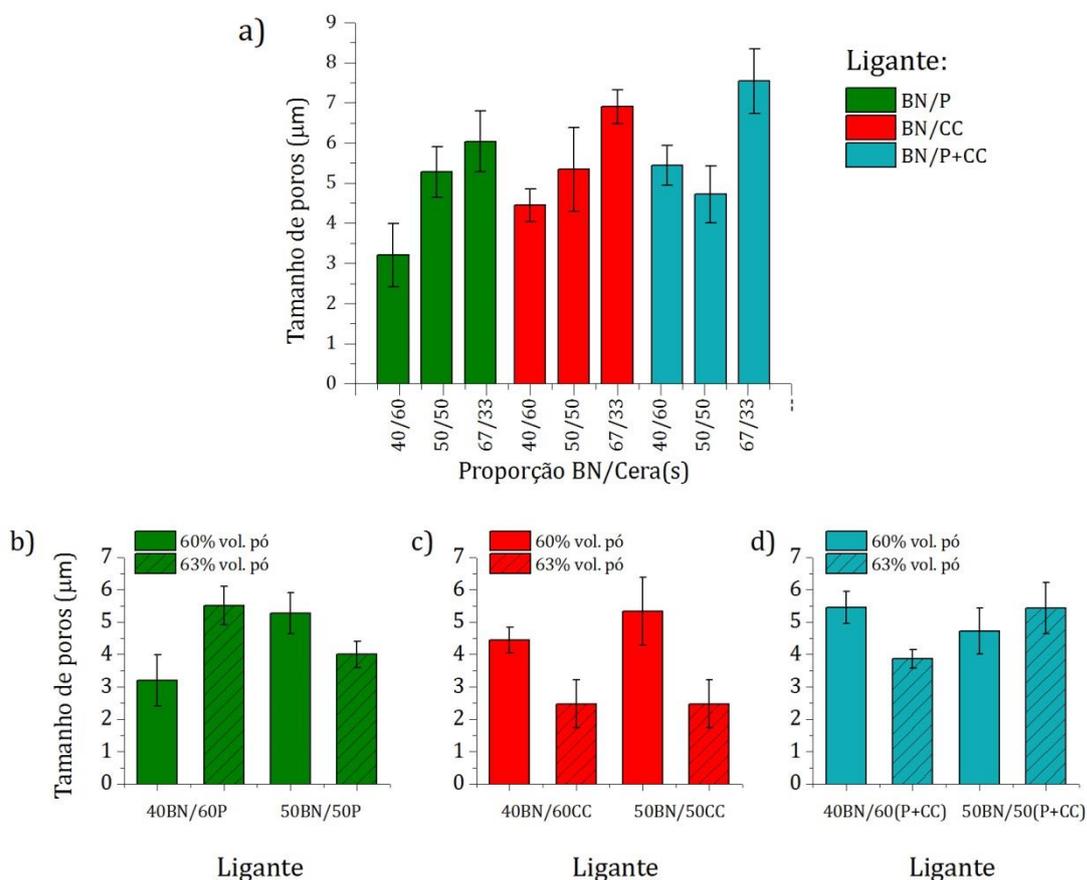


Figura 73: Tamanho médio dos poros das amostras: a) com 60% vol. de pó, b) com 60 e 63% vol. de pó e ligante BN/P, c) com 60 e 63% vol. de pó e ligante BN/CC e d) com 60 e 63% vol. de pó e ligante BN/P+CC.

O aumento do teor de pó influenciou o tamanho de poros das amostras sinterizadas (Figuras 73b, 73c e 73d). O tamanho médio de poro aumentou com o aumento do teor de pó na composição 40BN/60P, que pode indicar que o valor de ϕ_c deve ser entre 60-63% vol. de pó. A composição 50BN/50(P+CC) não

apresentou mudança significativa com o aumento do teor de pó. Nas outras composições houve a redução do tamanho médio de poros com o aumento do teor de pó.

A área total de poros por imagem foi calculada e é apresentada na Figura 73. A comparação da área de poros das amostras obtidas com cargas com 60% vol. de teor de pó e com a variação do ligante (Figura 74a) mostrou que os ligantes BN/P e BN/CC apresentaram comportamento semelhante com a variação de BN e cera(s). Nestas amostras as composições em que a proporção de cera é superior à de BN apresentaram menor quantidade de poros e as amostras com proporção BN/cera de 50/50 apresentaram maior área de poros. Nas amostras BN/P+CC a proporção 50/50 também apresentou maior área de poros, mas a amostra 60-40BN/60(P+CC) apresentou mais poros do que a amostra 60-67BN/33(P+CC).

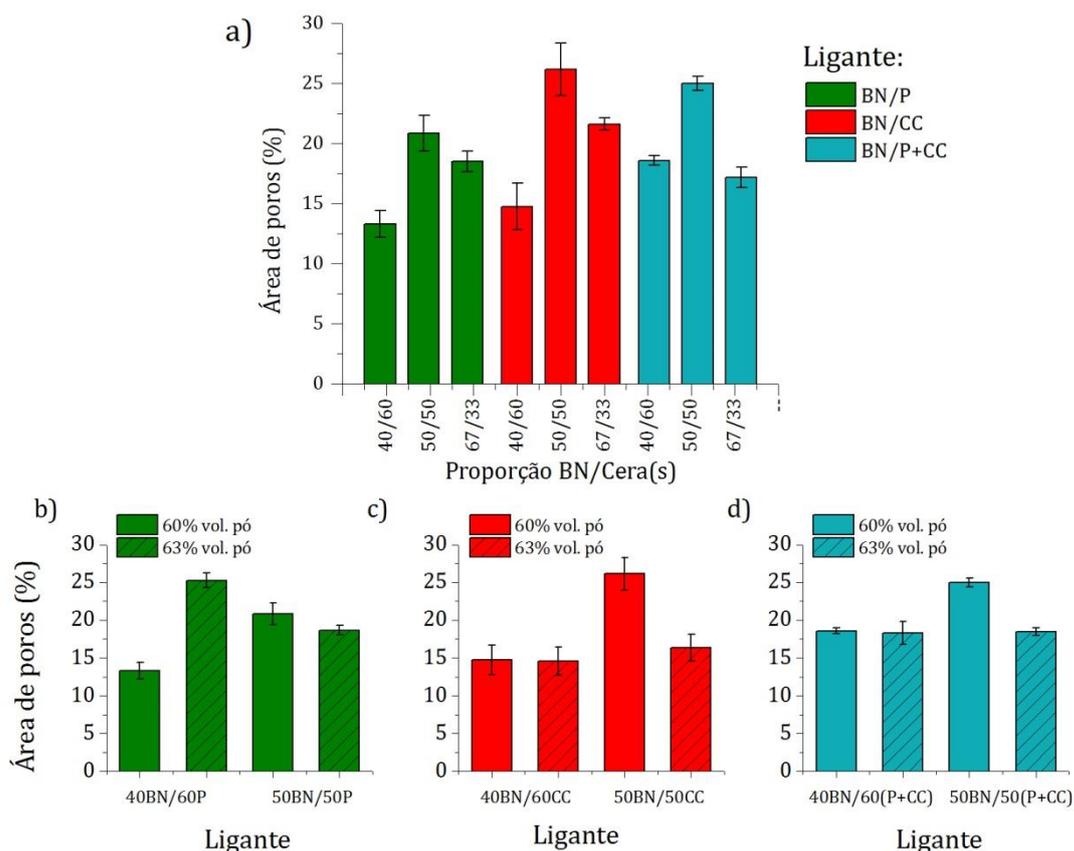


Figura 74: Área dos poros: a) com 60% vol. de pó, b) com 60 e 63% vol. de pó e ligante BN/P, c) com 60 e 63% vol. de pó e ligante BN/CC e d) com 60 e 63% vol. de pó e ligante BN/P+CC.

De acordo com o tamanho médio de poros e a área de poros, a relação de BN/Cera(s) altera a distribuição de ligantes e pó na microestrutura, conforme visto nas imagens de MEV das amostras injetadas. Nas composições em que a proporção de BN é superior a de cera(s) o tamanho de poros é superior devido à maior porosidade nas peças injetadas e nas composições com proporção igual de BN e cera(s) a homogeneidade da microestrutura dessas amostras é menor nas amostras com 60% vol. de pó.

O aumento do teor de pó nas amostras causou o aumento da área de poros na composição 40BN/60P e a redução nas composições 50BN/50P e 50BN/50CC. As composições 40BN/60CC e 40BN/60(P+CC) não apresentaram variação da área de poros. De modo geral as amostras apresentaram comportamento semelhante em relação ao tamanho de poros e área de poros.

Os resultados da área de poros pela análise das micrografias apresentaram discrepâncias em relação à densidade das amostras. Spierings e Schneider [123] compararam ambos os métodos na análise da densidade de amostras de aço inoxidável 316L com diferentes níveis de porosidade. Os valores de densidade obtidos pelos dois métodos diferem e quanto menor a densidade da amostra maior é essa diferença. A análise microestrutural apresentou validade em amostras com elevada densidade (>98%), além de requerer imagens em diferentes secções da amostra e alta quantidade de micrografias. De acordo com os autores, o método de Archimedes apresentou maior confiabilidade, independente da faixa de densidade da amostra. As diferenças são consequência da presença de defeitos macroscópicos em algumas amostras. Estas apresentaram densidade inferior as que não apresentaram defeitos internos. Por esse motivo não foi possível relacionar a densidade relativa com a porosidade.

A microestrutura das amostras sinterizadas é composta por poros e pelas fases ferrita e cementita, esta distribuída na forma de lamelas formando a perlita. De acordo com o ligante e o teor de pó da carga injetável, pode-se observar que a distribuição dos constituintes varia, assim como a presença de cementita, que é consequência da presença de resíduo carbonáceo da decomposição do ligante.

No ligante BN/P (Figura 75), as amostras com 60% vol. de pó apresentaram redução da perlita com o aumento do teor de BN no ligante. Na amostra 60-

67BN/33P não foi observada perlita na microestrutura. Com base nos resultados de perda de massa durante a extração térmica do ligante, a composição 50BN/50P apresentou maior teor de resíduo após a extração até 600°C.

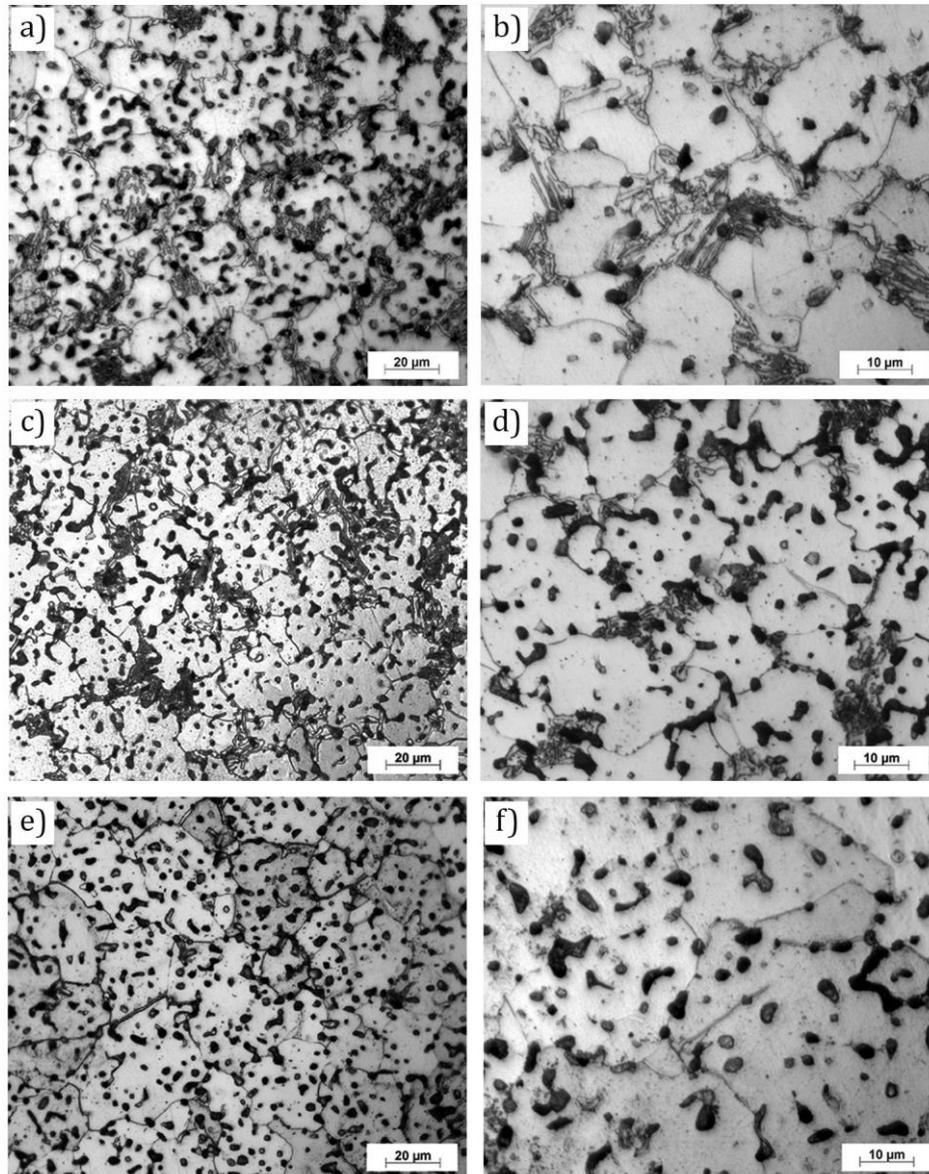


Figura75: Imagens de microscopia óptica das amostras injetadas com os ligantes BN/P e 60% vol de pó: 60-40BN/60P (a, b), 60-50BN/50P (c, d) e 60-67BN/33P (e, f).

Era esperado que o aumento do teor de resíduo remanescente da extração reagiria para a formação da cementita no ferro. Certamente a quantidade de resíduo altera a microestrutura, entretanto parte do resíduo após extração térmica foi removido durante o aquecimento na etapa de sinterização, que ocorreu separadamente da extração térmica. O indício dessa redução do resíduo é que a

massa das amostras sinterizadas é inferior à das amostras após extração térmica para todas as amostras, independente da composição do ligante e teor de pó.

O aumento do teor de pó nas cargas injetáveis (Figura 76) causou a redução de perlita na microestrutura do ferro. Na amostra 63-40BN/60P ainda foi observada regiões contendo perlita e na amostra 63-50BN/50P não há perlita. O tamanho de grão na amostra 63-50BN/50P é maior do que na amostra 63-40BN/60P, que se deve ao efeito de ancoragem ao crescimento de grão promovido pela cementita [124].

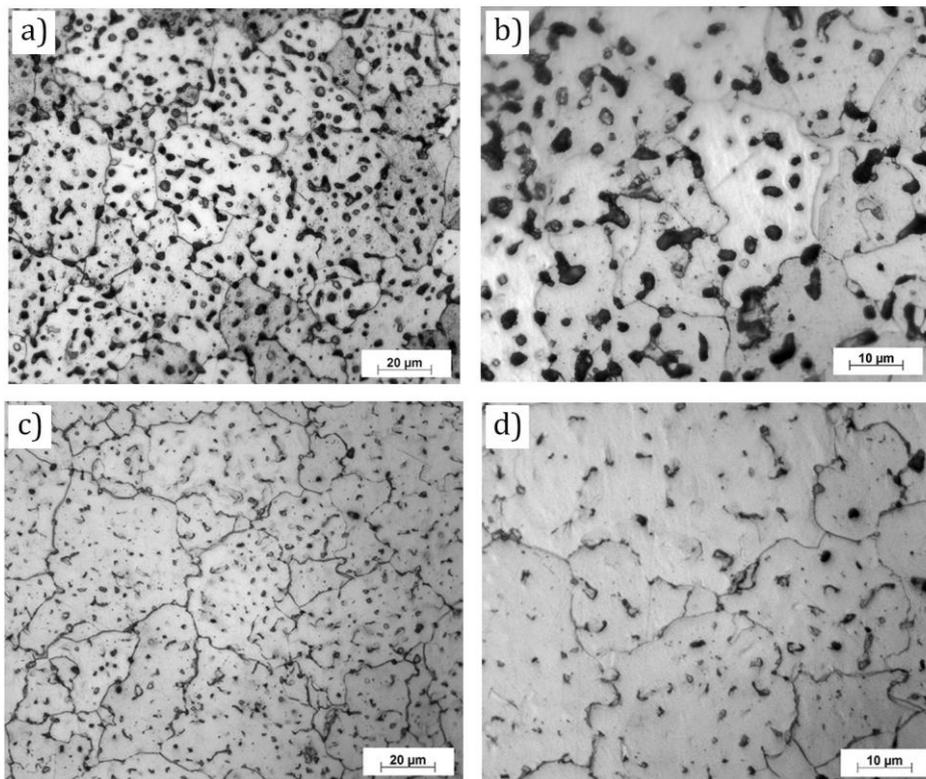


Figura 76: Imagens de microscopia óptica das amostras injetadas com os ligantes BN/P e 63% vol de pó: 63-40BN/60P (a, b) e 63-50BN/50P (c, d).

O ligante BN/C (figura 77) apresentou perlita nas amostras com 60% vol. de pó. A amostra que apresentou maior teor de perlita foi a 60-50BN/50CC. O tamanho de grão foi superior na amostra com maior proporção de BN na composição do ligante. Essa amostra também foi a que teve menores regiões de perlita.

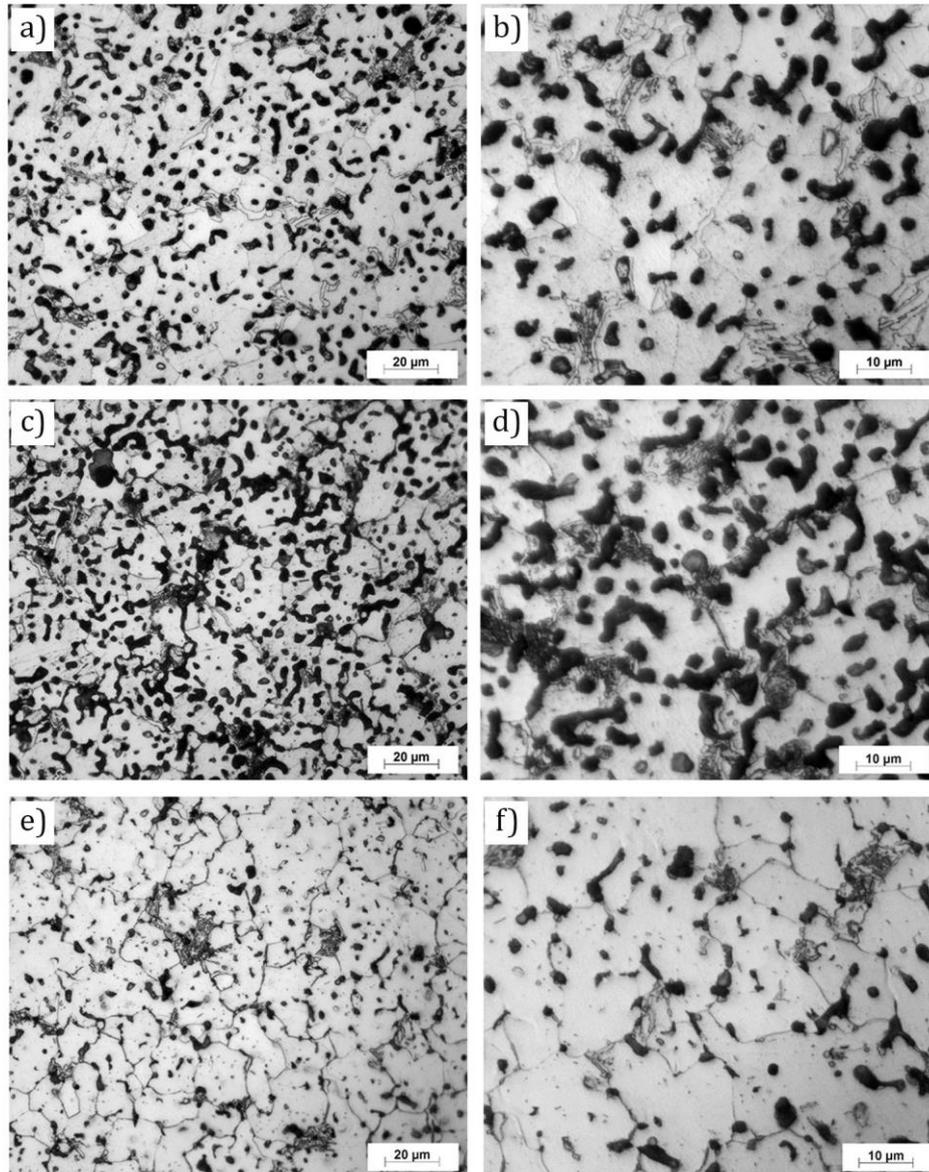


Figura 77: Imagens de microscopia óptica das amostras injetadas com os ligantes BN/CC e 60% vol de pó: 60-40BN/60CC (a, b), 60-50BN/50CC (c, d) e 60-67BN/33CC (e, f).

O aumento do teor de pó nas cargas injetáveis (Figura 78) causou a redução do teor de perlita na microestrutura. Na composição 50BN/50CC não foi observada perlita na microestrutura com o aumento de teor de pó para 63% vol. Assim como na amostra 63-50BN/50P o tamanho de grão na amostra 63-50BN/50CC é mais acentuado do que nas outras amostras BN/CC.

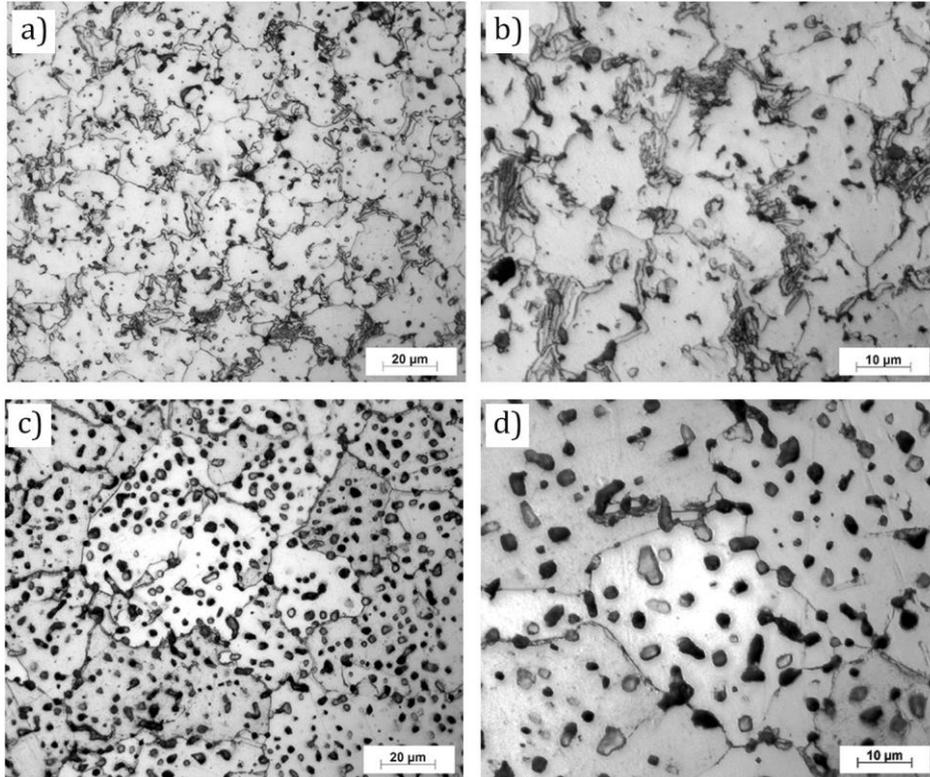


Figura78: Imagens de microscopia óptica das amostras injetadas com os ligantes BN/P e 63% vol de pó: 63-40BN/60CC (a, b) e 63-50BN/50CC (c, d).

A microestrutura das amostras do ligante BN/P+CC e 60% vol. de pó estão na Figura 79. A amostra 60-50BN/50(P+CC) apresentou diferentes microestruturas de uma réplica à outra, o que demonstra falta de homogeneidade na carga injetável. Em uma das réplicas observou-se a microestrutura composta somente por poros e grãos de ferrita e em outra a microestrutura composta por perlita e poucos grão de ferrita pró-eutetóide. Neste ligante o aumento de BN causou o aumento de perlita na microestrutura das amostras com 60% vol. de pó. Na amostra 60-67BN/33(P+CC) a área de perlita é superior a de ferrita.

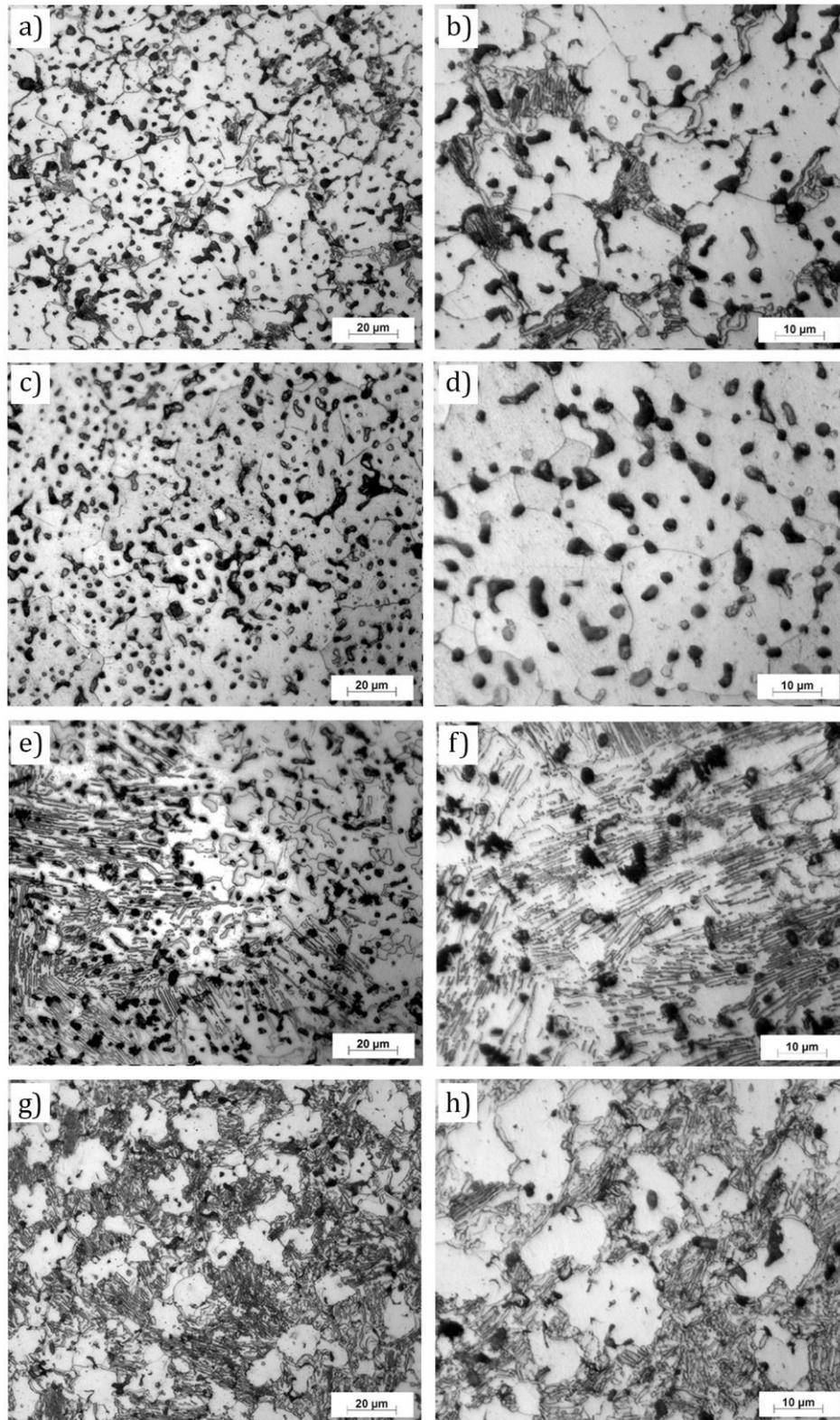


Figura 79: Imagens de microscopia óptica das amostras injetadas com os ligantes BN/CC e 60% vol de pó: 60-40BN/60(P+CC) (a, b), 60-50BN/50(P+CC) (c, d, e, f) e 60-67BN/33(P+CC) (g, h).

O aumento do teor de pó reduziu a quantidade de perlita na composição 40BN/60(P+CC), conforme pode ser visto na Figura 80. Na composição 50BN/50(P+CC) não é possível comparar o efeito do aumento de pó devido às variações na microestrutura da amostra 60-50BN/50(P+CC). O que pode ser observado é que a amostra 63-50BN/50(P+CC) apresentou algumas regiões contendo perlita.

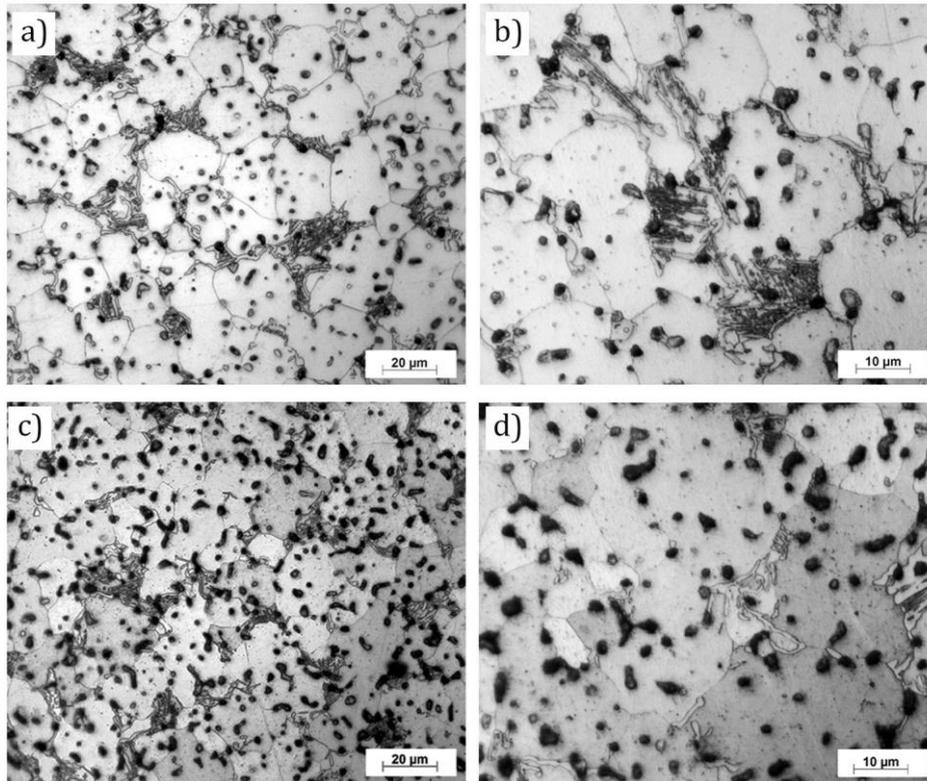


Figura 80: Imagens de microscopia óptica das amostras injetadas com os ligantes BN/P+CC e 63% vol de pó: 63-40BN/60(P+CC) (a, b) e 63-50BN/50(P+CC)- (c, d).

As amostras que não apresentaram perlita na microestrutura apresentaram maior tamanho de grão do que as amostras contendo perlita. A cementita presente na perlita pode ter agido como ancoramento ao crescimento de grão, conforme relatado por Hens et al. [125] no estudo da influencia do ligante nas propriedades do ferro carbonil. Além disso, de acordo com os autores, o aumento do tempo também contribuiu para o crescimento de grão, conforme observado na Figura 81.

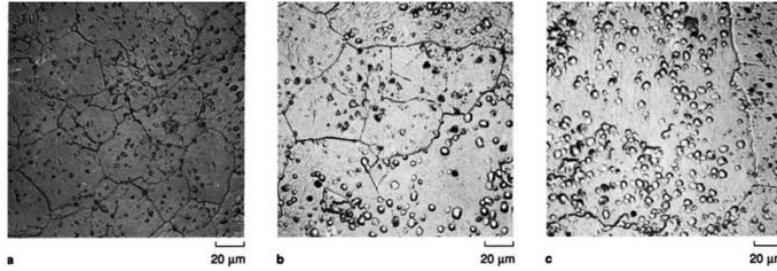


Figura 81: Microestrutura do ferro sinterizado a 1300°C pelo tempo de a) 20, b) 40 e c) 60 min. Fonte: [125].

Assim como nos resultados de densidade e porosidade, foi utilizado o método ANOVA e o teste Tukey com significância de 0,05 nas propriedades mecânicas das amostras para avaliar as diferenças entre as propriedades das amostras. O gráfico da tensão em função da deformação com a curva média das amostras com 60% vol. de pó está na Figura 82 e os valores do limite de resistência à tração ($\sigma_{m\acute{a}x}$), do módulo de elasticidade (E), da tensão de escoamento (σ_e) e da deformação (ϵ) são apresentados na Tabela 12.

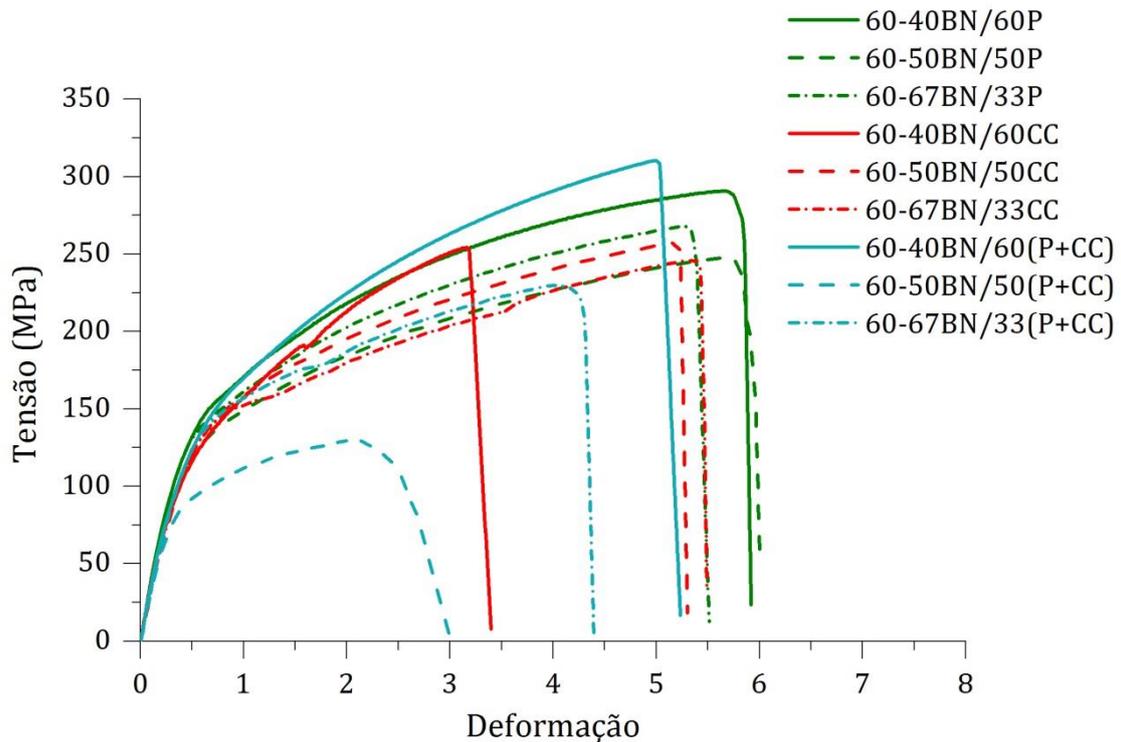


Figura 82: Curvas médias de tensão-deformação das amostras sinterizadas contendo 60% vol. de pó.

A proporção de BN e cera influenciou as propriedades mecânicas das amostras contendo 60% vol. de pó. No ligante BN/P o limite de resistência à tração e o módulo de elasticidade não variaram significativamente com a variação da composição do ligante. A deformação da amostra 60-67BN/33P não variou significativamente da amostra 60-40BN/60P, entretanto foi superior à amostra 60-50BN/50P. A redução da deformação foi consequência da maior área de poros. Apesar das propriedades mecânicas das amostras 60-40BN/60P e 60-67BN/33P não serem significativamente diferentes, os valores de limite de resistência maior e menor de deformação é referente à presença de perlita, que está presente somente na microestrutura da amostra 60-40BN/60P.

Tabela 12

Propriedades mecânicas das amostras contendo 60% vol. de pó.

Ligante	Teor de pó (% vol.)	$\sigma_{\text{máx}}$ (MPa)	σ_e (MPa)	ϵ (%)	E (GPa)
40BN/60P	60	294,6±18,4	149,6±10,8	6,2±0,6	259,5±41,4
	63	250,2±50,6	151,9±32,2	6,3±0,4	222,7±53,4
50BN/50P	60	259,6±39,1	141,1±22,5	5,4±1,0	236,1±29,5
	63	190,2±16,3	131,4±9,9	3,2±0,4	260,4±21,5
67BN/33P	60	276,2±26,3	135,7±16,0	7,5±1,0	249,1±25,5
40BN/60CC	60	264,8±32,8	127,9±17,0	3,8±0,3	219,0±26,1
	63	250,6±27,3	134,2±17,7	5,1±1,3	192,2±34,9
50BN/50CC	60	245,4±29,8	152,0±33,0	6,8±1,1	241,6±31,5
	63	310,2±45,7	150,4±25,2	10,5±3,4	294,8±25,0
67BN/33CC	60	251,2±25,2	157,7±14,8	5,9±0,5	226,1±32,3
40BN/60(P+CC)	60	317,0±32,5	152,3±20,5	6,4±0,8	223,6±24,1
	63	361,7±57,2	138,5±20,1	8,1±3,9	163,2±17,9
50BN/50(P+CC)	60	158,0±38,9	107,5±26,8	3,8±2,4	211,5±24,3
	63	325,5±75,9	157,1±24,9	8,3±2,2	211,3±34,7
67BN/33(P+CC)	60	241,3±19,5	138,2±8,1	4,8±1,2	225,9±33,7

No ligante BN/CC o limite de resistência à tração e o módulo de elasticidade não apresentaram diferenças significativas com a composição do ligante. A deformação da amostra 60-40BN/60CC foi inferior às das outras composições do ligante e pode ser associada à distorção da amostra. As amostras do ligante BN/P+CC foram as que apresentaram maior diferença nas propriedades mecânicas. O limite de resistência à tração apresentou diferença significativa em todas as composições. A amostra 60-50BN/50(P+CC) apresentou menor limite de resistência e a amostra 60-40BN/60(P+CC) foi a com maior valor dentre as

amostras com 60% de pó. A deformação das amostras destas duas amostras apresentaram diferenças significativas, com baixo valor na amostra 60-50BN/50(P+CC). A heterogeneidade microestrutural e a distorção foram responsáveis pela redução das propriedades mecânicas desta amostra.

As propriedades mecânicas das amostras com 63% vol. foram comparadas às amostras com 60% vol. de pó, conforme é possível observar nas curvas médias da tensão em função da deformação na Figura 83. Na composição 40BN/60P não houve mudanças nas propriedades mecânicas. A composição 50BN/50P apresentou redução das propriedades mecânicas com o aumento do teor de pó, com considerável redução do limite de resistência e da deformação. De acordo com esses resultados é possível afirmar que o teor de pó de 63% vol. excedeu o valor do ϕ_c , que de acordo com a análise da densidade a verde foi de 61% vol.

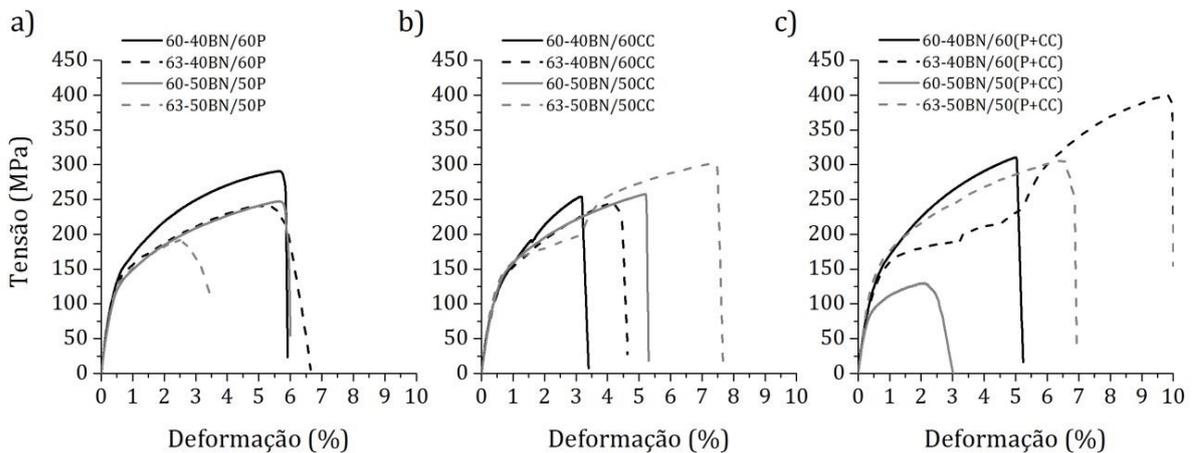


Figura 73: Gráficos de tensão x deformação das amostras sinterizadas com 60 e 63% vol. de pó nos ligantes a)BN/P, b) BN/CC e c)BN/P+CC.

O limite de resistência não variou com o aumento do teor de pó na composição 40BN/60C, porém foi observada maior deformação que foi consequência da redução do tamanho de poros e a eliminação da distorção. Na composição 50BN/50C o aumento do pó contribuiu para o aumento das todas as propriedades mecânicas que foram causadas pela redução da porosidade. No caso da deformação a redução completa de perlita na microestrutura do ferro contribuiu para o seu aumento.

Na composição 40BN/60(P+CC) o módulo de elasticidade e o limite de resistência diminuíram com o aumento do teor de pó, que pode ser resultado da

redução de perlita na microestrutura. Na composição 50BN/50(P+CC) o aumento do teor de pó causou o aumento do limite de resistência e da deformação. Igualmente a composição 40BN/60CC, o aumento do teor de pó eliminou a distorção observada em 60% vol e como resultado houve o aumento das propriedades mecânicas.

O tipo de ligante, a proporção de BN e cera(s) e o teor de pó influenciaram as propriedades finais das amostras sinterizadas. O aumento de BN nos ligantes BN/P reduziu a quantidade de perlita na microestrutura e apresentou maior tamanho de poros. O limite de resistência não foi influenciado por isso, porém a deformação apresentou diferença e o aumento de BN no ligante proporcionou o aumento da deformação. O aumento do teor de pó aumentou a porosidade, porém não influenciou nas propriedades mecânicas da composição 40BN/60P e reduziu as propriedades na composição 50BN/50P. De acordo com esses resultados, o teor de pó de 63% vol. está acima do valor do ϕ_c nestas composições, pois não foram obtidas melhores propriedades com o acréscimo de pó.

A distorção nas amostras 60-40BN/60CC e 60-50BN/50(P+CC) foi causada por motivos diferentes. Na primeira composição pode-se relacionar ao excesso de ligante, que ao ser removido pode ter gerado tensões residuais e na segunda amostra a heterogeneidade da carga que resultou na falta de homogeneidade na microestrutura da amostra sinterizada.

O ligante BN/P+C foi dentre todos o que apresentou maior área e tamanho de poros nas amostras sinterizadas em relação aos outros ligantes com a mesma proporção de polímero e cera. Também foi a que apresentou maior variação microestrutural, em que o teor de perlita foi elevado na amostra 60-67BN/33(P+CC), variou muito na amostra 60-50BN/50(P+CC) e foi menor na amostra 60-40BN/60(P+CC). As propriedades mecânicas das amostras apresentaram grande variação com a variação da proporção de BN e ceras.

As propriedades mecânicas relatadas na literatura são apresentadas na Tabela 13. Em estudos do processo MPI do ferro carbonil Hens et al. [125] analisaram diferentes composições do ligante à base de polipropileno (PP) nas propriedades a verde (injetada) e sinterizadas do ferro. A densidade e porosidade não apresentaram relação direta com as propriedades mecânicas e a variação desta de acordo com o ligante foi atribuída ao teor de carbono e tamanho de grão. Apesar de

a densidade não apresentar correlação com as propriedades mecânicas neste estudo, a porosidade apresentou grande influencia das propriedades mecânicas. Como os limites de perlita (0,8% de C) e tamanho de grão (100-200 μ m) no estudo de Hens et al. foram superiores, a porosidade foi menos determinante às propriedades mecânicas em comparação a esses outros fatores. Mariot et al. [126] relataram limite de resistência máximo e módulo de elasticidade menores do que os encontrados nas amostras com 60 e 63% vol. de pó, entretanto foi alcançado elevados valores de deformação. Essas diferenças são resultado da ausência de perlita na microestrutura e à baixa porosidade. Lin e German [64] avaliaram as propriedades de peças de ferro obtidas pelo processo MPI e sinterizadas nas temperaturas de 1200 e 1300 °C em vácuo e em 1300°C em hidrogênio. A densidade relativa foi de 92,6% em 1200 °C e aumentou para 96,2% com o aumento da temperatura de sinterização para 1300 °C. A redução da área em hidrogênio foi superior à em vácuo, apesar do aumento da temperatura ter aumentado a redução da área. O limite de resistência mecânica aumentou com a elevação da temperatura de sinterização. O elevado limite de resistência foi consequência da microestrutura com elevado teor de perlita que foi superior na sinterização em vácuo.

Tabela 13

Propriedades mecânicas do ferro sinterizado.

Ligante/ Processo	Φ (% vol.)	$\sigma_{m\acute{a}x}$ (MPa)	σ_e (MPa)	Deformação (%)	E (GPa)	Sinterização	Ref.
50BN/50CC	63	310,2± 45,7	150,4±2 5,2	10,5±3,4	10,5± 3,4	$T_s=1200^\circ\text{C}$ por 1h em vácuo (10^{-3} bar).	-
PP+P+AE	58 62 66	210 200	85 139 114	17,3 40,8 50	105 178 110	$T_s=1120^\circ\text{C}$ por 1h em H_2 .	Mariot et al. [126]
Processo de fusão seletiva à laser	-	411,5±25	305 ±23	9,5-10	-	-	Song et al. [128]
PP(LMW)/P/C/AE (20/69/10/1)	64	265±145	123±67	-	-	$T_s=1300^\circ\text{C}$ por 1h em vácuo	Hens et al. [125]
(40/49/10/1)	60	301±123	126±44	-	-		
(40/50/10/0)	60	236±25	105±13	-	-		
Metalurgia do pó convencional	-	126±18 (1) 250± 6 (2)	-	10±0,1 (1) 22±1,2 (2)	-	$T_s=1120^\circ\text{C}$ por 30 min em $90\text{N}_2+10\text{H}_2$ (1) e micro-ondas por 1h em $95\text{N}_2+5\text{H}_2$ (2)	Annamalai et al. [127]
PP(LMW)/P/C/AE (20/69/10/1)	62,5	261±7 (1) 498±84 (2) 406±72 (3)				$T_s=1200^\circ\text{C}$ por 1h em vácuo (1) $T_s=1300^\circ\text{C}$ por 1h em vácuo (2) e H_2 (3)	Lin e German [64]

Legenda: PP=propileno, PP (LMW)= polipropileno de baixa massa molecular, P=parafina, AE=ácido esteárico, C=cera de carnaúba, T_s = temperatura de sinterização, ϕ = teor de pó

Comparando com o processo de fusão seletiva a laser, o limite de resistência mecânica conferiu elevada propriedade mecânica que foi consequência da fusão do material, que proporciona a eliminação dos poros do compactado. O valor de deformação foi semelhante à amostras 63-50BN/50CC. A sinterização do ferro carbonil compactado por metalurgia do pó e sinterizado em forno convencional e de micro-ondas foi estudada por Annamalai et al [127]. Na sinterização em forno convencional o valor de deformação foi semelhante ao encontrado neste estudo e o limite de resistência foi inferior. A sinterização por micro-ondas proporcionou o aumento de todas as propriedades mecânicas.

5. CONCLUSÕES

Este capítulo sumariza as conclusões mais relevantes deste trabalho:

- Com base nos resultados, o ligante a base de borracha natural (BN) e cera de carnaúba (CC) apresentou melhores propriedades para o processo MPI devido à maior estabilidade da viscosidade em relação à temperatura, mesmo com o aumento do teor de pó na carga injetável. Foi o único sistema ligante em que parte do ligante foi removida por solvente sem que houvesse perda da peça e apresentou boas propriedades mecânicas.

A borracha natural apresentou ser um polímero viável para a composição ligante no processo MPI, pois apresentou vantagens como a facilidade de desmoldagem da peça do molde de injeção e a possibilidade de injeção de peças com parede delgada.

- A substituição parcial da parafina pela cera de carnaúba causou instabilidade à carga injetável a variação das propriedades finais, porém a substituição total da parafina pela cera de carnaúba potencializou as propriedades das cargas injetáveis e das propriedades finais.

- A substituição da cera de carnaúba pela parafina no ligante proporcionou cargas com maior teor crítico de pó em comparação aos demais ligantes, alcançando 63% vol. de pó na composição 40BN/60CC,

- A proporção de borracha natural e cera(s) influenciou nas propriedades das amostras de maneira distinta devido a interação entre os componentes do ligante entre si e em relação ao pó,

- A determinação exata do teor crítico de pó pôde ser determinada com maior exatidão pela análise da densidade das amostras injetadas do que pelo método do torque.

- O comportamento térmico das amostras injetadas foi diferente dos ligantes por influencia do pó que acelerou a decomposição do ligante. A taxa de extração mais lenta aumentou a remoção das ceras e dificultou a decomposição da BN.

- A variação na retração linear foi reduzida pelo aumento do teor de pó nos ligantes BN/P e BN/CC.

- Os valores de densidade relativa das amostras sinterizadas foram influenciados pelos defeitos nas amostras.

- Quase todas as amostras com 60% de pó apresentaram perlita na microestrutura, que é consequência de carbono residual da decomposição do ligante. O aumento do teor de pó reduziu a perlita na microestrutura

- A distorção das amostras 60-40BN/60C e 60-50BN/50(P+C) influenciou negativamente nas propriedades mecânicas.

- As demais amostras apresentaram propriedades mecânicas satisfatórias e o aumento do teor de pó contribuiu no aumento da deformação, exceto no ligante BN/P em que o teor de pó ultrapassou o valor do teor crítico de pó.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Utilizar distribuição de partículas multimodal e estudar sua influência nas propriedades reológicas das cargas injetáveis.

Estudar o efeito dos parâmetros de injeção na presença de defeitos nas amostras injetadas.

Avaliar outros métodos de extração do ligante que reduzam o tempo requerido nesta etapa.

Avaliar a influência da temperatura, tempo e atmosfera de sinterização nas propriedades finais.

Estudar o efeito aditivo do resíduo carbonáceo gerado por alguns ligantes na moldagem de pós por injeção de carbetos (de silício e boro).

REFERÊNCIAS

- [1] GERMAN, R. M.; BOSE, A. **Injection molding of metals and ceramics**. Princeton: Metal Powder Industries Federation, 1997.
- [2] ESCOBAR, C. F.; SANTOS, L. A. L.; SOUSA, V. C. **Desenvolvimento de novo ligante para o processo de moldagem de pós por injeção**. BR102013008311-9A2, 23 junho 2015.
- [3] ESCOBAR, C. F.; SANTOS, L. A. New eco-friendly binder based on natural rubber for ceramic injection molding process. **J. Eur. Ceram. Soc.**, 35, 2015. 3567–3575.
- [4] QUINARD, C.; BARRIERE, T.; GELIN, J. C. Development and property identification of 316L stainless steel feedstock for PIM and μ PIM. **Powder Metall**, 190, 2009. 123-128.
- [5] LOH, N. H.; GERMAN, R. M. Statistical analysis of shrinkage variation for powder injection molding. **J. Mater. Process. Technol.**, 59, 1996. 278-284.
- [6] **Powder Injection Moulding International**, v. 9, 2015.
- [7] FROES, F. H. Powder injection moulding of metals, ceramics and carbides. **Materials Technology**, 22, n. 2, 2007. 105-107.
- [8] RESEARCH, B. Report Overview: Metal and Ceramic Injection Molding. **BCC Research**, 2014. Disponível em: <<http://www.bccresearch.com/>>. Acesso em: 28 Setembro 2015.
- [9] MUELLER, S.; LLEWELLIN, E. W.; MADER, D. H. The rheology of suspensions of solid particles. **Proc. R. Soc. A**, 466, 2010. 1201-1228.
- [10] HEANEY, D. F. et al. Variability of powder characteristics and their effect on dimensional variability of powder injection moulded components. **Powder Metall.**, 47, 2004. 145-150.
- [11] LI, Y.; LOU, J.; YUE, J. L. Analysis and evaluation of effects of processing steps on dimensional tolerance of PIM parts. **J Cent. South Univ. Technol.**, 12, 2005. 33-38.
- [12] KATE, K. H. et al. Feedstock properties and injection molding simulations of bimodal mixtures of nanoscale and microscale aluminum nitride. **Ceram Int**, 39, 2013. 6887-6897.
- [13] YOU, W.-K. et al. Low temperature powder injection molding of iron micro-nano powder mixture. **Powder Technol**, 228, 2012. 199-205.
- [14] MCGEARY, R. K. Mechanical Packing of Spherical Particles. **J. Am. Ceram. Soc.**, 10, 1961. 513-522.
- [15] BACKENSTO, A. B. Commercial methods for powder production. In: HAUSNER, H. H. **Iron**

powder metallurgy. [S.l.]: Plenum Press, 1968.

- [16] UPADHYAYA, G. S. **Powder Metallurgy Technology**. Great Abington: Cambridge , 2002.
- [17] GOODSHIP, V. **Practical Guide to Injection Moulding**. [S.l.]: Arburg, 2004.
- [18] HSU, K. C.; LIN, C. C.; LO, G. M. Effect of wax composition on injection moulding of 304L stainless steel powder. **Powder Metall.**, 37, 1994. 272-276.
- [19] GUTIÉRREZ, J. G.; STRINGARI, G. B.; EMRI, I. Powder Injection Molding of Metal and Ceramic Parts. In: WANG, J. **Some Critical Issues for Injection Molding**. [S.l.]: InTech, 2012. Cap. 3.
- [20] HSU, K. C.; LIN, C. C.; LO, G. M. The effect of wax composition on the injection molding of carbonyl iron powder with LDPE. **Canadian Metallurgical Quarterly**, 35, 1996. 181-187.
- [21] LIN, S. T.; GERMAN, R. M. Interaction between binder and powder in injection moulding of alumina. **J. Mater. Sci.**, 29, 1994. 5207-5212.
- [22] NISHIMURA, K.; YOSHINO, K. A. **Binder system for use in the injection molding of sinterable powders and molding compound containing the binder system**. US 5380179, 1995.
- [23] SONG, M. et al. Water-soluble binder with high flexural modulus for powder injection molding. **J. Mater. Sci.**, 40, 2005. 1105-1109.
- [24] ABAJO, C.; JIMÉNES-MORALES, A.; TORRALBA, J. M. New processing route for ZrSiO₄ by powder injection moulding using an eco-friendly binder system. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, 54, 2015. 93-100.
- [25] CHUANKRERKKUL, N.; MESSER, P. F.; DAVIES, H. A. Flow and void formation in powder injection moulding feedstocks made with PEG/PMMA binders Part 1 – Experimental observations. **Powder Metall.**, 51, 2008. 66-71.
- [26] THAVANAYAGAM, G. et al. Analysis of rheological behaviour of titanium feedstocks formulated with a water-soluble binder system for powder injection moulding. **Powder Technol.**, 269, 2015. 227–232.
- [27] YANG, W.-W. . Y. K.-Y. E. H. M.-H. Effects of PEG molecular weights on rheological behavior of alumina injection molding feedstocks. **Mater. Chem. Phys.**, 78, 2002. 416–424.
- [28] ABAJO, C. et al. Optimisation of eco-friendly binary binder system for powder injection moulding. **Powder Metallurgy**, 57, n. 3, 2014. 196-203.
- [29] WEIL, K. S.; NYBERG, E.; SIMMONS, K. A. A new binder for powder injection molding

- titanium and other reactive metals. **J. Mater. Process. Technol.**, 176, 2006. 205-209.
- [30] FANELLI, A. J. et al. New aqueous injection molding process for ceramic powders. **J. Am. Ceram.Soc.**, 72, 1989. 1833-1836.
- [31] ABOLHASANI, H.; MUHAMAD, N. A new starch-based binder for metal injection molding. **J. Mater. Process. Technol.**, 210, 2010. 961-968.
- [32] SIMPSON, R. B. **Rubber Basics**. Shropshire: Rapra Technology, 2002.
- [33] CANEVAROLO JR., S. V. **Ciência dos polímeros: um teste básico para**. São Paulo: Artliber Editora, 2002.
- [34] YAHYA, Y. S. R.; AZURA, A. R.; AHMAD, Z. Effect of Curing Systems on Thermal Degradation Behaviour of Natural Rubber. **J. Phis Sci**, 22, 2011. 1-14.
- [35] CORAN, A. Y. Vulcanization. In: MARK, J. E.; ERMAN, ; EIRICH, F. R. **Science and Technology of Rubber**. [S.l.]: Elsevier, 2005. Cap. 7, p. 321-364.
- [36] AKIBA, M.; HASHIM, A. S. Vulcanization and crosslinking in elastomers. **Prog. Polym. Sci.**, 22, 1997. 475-521.
- [37] RAJAN, R.; VARGHESE, S.; GEORGE, K. E. Role of coagents in peroxide vulcanization of natural rubber. **Rubber Chem. Technol.**, 86, 2013. 488-502.
- [38] MUTSUDDY, B. C.; FORD, R. G. **Ceramic Injection Molding**. London: Chapman & Hall, 1995.
- [39] FLAHERTY, B. Characterisation of Waxes by Differential Scanning Calorimetry. **J. Appl. Chem. Biotechnol.**, 21, 1971. 144-148.
- [40] CRAIG, R. G.; EICK, J. D.; PEYTON, F. A. Properties of Natural Waxes Used in Dentistry. **J. dent. Res**, 44, 1965. 1308-1316.
- [41] HAUSNEROVA, B. et al. Surface adhesion between ceramic injection molding feedstocks and processing tools. **Ceram Int**, 42, 2016. 460-465.
- [42] LI, Y.; LI, L.; KHALIL, K. A. Effect of powder loading on metal injection molding stainless steels. **J. Mater. Process. Technol.**, 183, 2007. 432-439.
- [43] HIDALGO, J.; JIMÉNEZ-MORALES, A.; TORRALBA, J. M. Torque rheology of zircon feedstocks for powder injection moulding. **J. Eur. Ceram. Soc.**, 32, 2012. 4063-4072.
- [44] AGGARWAL, G.; PARK, S. J.; SMID, I. Development of niobium powder injection molding: Part I. Feedstock and injection molding. **Int J Refract Met H**, 24, 2006. 253–262.
- [45] DINGER, R. **Rheology for Ceramists**. [S.l.]: Ceramic Consulting Services Clemens, 2002.

- [46] KUKLA, C. et al. Rheology of PIM feedstocks. **Metal Powder Report**, 72, 2017. 39-44.
- [47] MEWIS, J.; WAGNER, N. J. **Colloidal Suspension Rheology**. [S.l.]: Cambridge University Press, 2012. ISBN 393.
- [48] JEFFREY, D. J.; ACRIVOS, A. The Rheological Properties of Suspensions of Rigid Particles. **AIChE J.**, v. 22, p. 417-432, 1976.
- [49] BARNES, H. A. **A Handbook of Elementary Rheology**. Dyfed: [s.n.], 2000.
- [50] CRAWFORD, R. J. **Plastics Engineering**. [S.l.]: Butterworth-Heinemann, 1998.
- [51] CRAWFORD, R. J. **Plastics Engineering**. 3. ed. Woburn: Butterworth-Heinemann, 1998.
- [52] RODA, D. T. O processo de moldagem por injeção. **Tudo sobre plástico**, 09 jan. 2011. Disponível em: <<http://www.tudosobreplasticos.com/processo/injecao.asp>>. Acesso em: 25 Maio 2016.
- [53] NOR, N. H. M. et al. Flow behaviour to determine the defects of green part in metal injection molding. **IJMME**, 4, 2009. 70-75.
- [54] LINDSAY, J. A. **Practical Guide to Rubber Injection Moulding**. Shrewsbury: Smithers Rapra Technology, 2012.
- [55] MUTSUDDY, B. C. Injection molding. In: RICHERSON, D. W. **Engineered Materials Handbook: Ceramics and Glasses**. Ann Arbor: ASM International, v. 4, 1991. p. 173-180.
- [56] LEWIS, J. A. Binder Removal from Ceramics. **Annual Review of Materials Science**, 27, 1997. 147-173.
- [57] CHINN, R. E. **Thermal Processing of Injection-Molded Silicon Carbide**. Oegon: Oregon State University, 2015.
- [58] ZAKY, M. T. Effect of solvent debinding variables on the shape maintenance of green molded bodies. **J. Mater. Sci.**, 39, 2004. 3397-3402.
- [59] CHEN, C. C.; HOURNG, L. W. Basic permeability concepts related to wick debinding in metal injection moulding. **Powder Metal.**, 44, 2001. 117-122.
- [60] ZORZI, J. E.; PEROTTONI, C. A.; JORNADA, J. A. H. Moldagem por injeção em baixa pressão de peças complexas de cerâmicas avançadas produzidas com pós submicrométricos. **Cerâmica**, 50, 2004. 202-208.
- [61] KRUG, S.; EVANS, J. R. G.; TER MAAT, J. H. H. Transients effects during catalytic binder removal in ceramic injection moulding. **J. Eur. Ceram. Soc.**, 21, 2001. 2275-2283.
- [62] GERMAN, R. M. **Sintering theory and practice**. New York: John Wiley & Sons, 1996.

- [63] KANG, S.-J. L. **Sintering: Densification, Grain Growth, and Microstructure**. Burlington: Elsevier Butterworth-Heinemann, 2005.
- [64] LIN , ; GERMAN,. Mechanical Properties of Fully Densified Injection-Molded Carbonyl Iron Powder. **Metall. Trans. A**, 21A, 1990. 2531-2538.
- [65] FISCHMEISTER, H. F.; ZAHN,. The Mechanism of Sintering of α -iron. In: HAUSNER, H. H. **Modern Developments in powder metallurgy**. New York: Springer Science+Business Media, v. Volume 2 Applications, 1966.
- [66] JI, C. H. et al. Sintering study of 316L stainless steel metal injection molding parts using Taguchi method: final density. **Materials Science and Engineering A**, 311, 2001. 74-82.
- [67] MUTSUDDY, B. C. In: RICHERSON, D. W. **Engineered Materials Handbook**. [S.I.]: CRC Press, v. 4 Ceramic and Glasses, 1991. p. 173-180.
- [68] TSENG, W. J.; HSU, C. K. Cracking defect and porosity evolution during thermal debinding in ceramic injection moldings. **Ceram Int**, 25, 1999. 461-466.
- [69] ZHANG, T.; BLACKBURN, S.; BRIDGWATER, J. Debinding and sintering defects from particle orientation in ceramic injection moulding. **J. Mater. Sci.**, 31, 1996. 5891-5896.
- [70] PICCIRILLO, N.; LEE, D. Jetting in powder injection molding. **Adv. Powder Metall**, 2, 1991. 119-126.
- [71] ENNETI, R. K. et al. Review: Thermal Debinding Process in Particulate Materials Processing. **Mater. Manuf. Processes**, 27, 2012. 103–118.
- [72] SHIVASHANKAR, T. S. et al. The effects of material attributes on powder-binder separation phenomena in powder injection molding. **Powder Technol.**, 243, 2013. 79–84.
- [73] RAJAN, R.; VARGHESE, S.; GEORGE,. Kinetics of Peroxide Vulcanization of Natural Rubber. **Prog Rubber Plast Re**, 28, 2012. 201-220.
- [74] ASTM. ASTM B311 Standard Test Method for Density of Powder Metallurgy (PM) Materials Containing Less Than Two Percent Porosity, 2014.
- [75] VAYSSE, L. et al. Natural rubber. In: HÖFER, R. **Sustainable Solutions for Modern Economies**. [S.I.]: The Royal Society of Chemistry, v. Green Chemistry Series, 2009. p. 339 - 367.
- [76] GUNASEKARAN, S.; NATARAJAN, R. K.; KALA, A. FTIR spectra and mechanical strength analysis of some selected rubber derivatives. **Spectrochim. Acta Mol. Biomol. Spectrosc.**, 68, 2007. 323-330.

- [77] ROLERE, S. et al. Investigating natural rubber composition with Fourier Transform Infrared (FT-IR) spectroscopy: A rapid and non-destructive method to determine both protein and lipid contents simultaneously. **Polym. Test.**, 43, 2015. 83-93.
- [78] TRIPATHY, A. R. et al. A Novel Approach to Improving the Mechanical Properties in Recycled Vulcanized Natural Rubber and Its Mechanism. **Macromol**, 35, 2002. 4616-4627.
- [79] YAHYA, Y. S. R.; AZURA, A. R.; AHMAD, Z. Effect of Curing Systems on Thermal Degradation Behaviour of Natural Rubber (SMR CV 60). **Journal of Physical Science**, 22, 2011. 1-14.
- [80] LUZ, B. R. D. Attenuated total reflectance spectroscopy of plant leaves: a tool for ecological and botanical studies. **New Phytol**, 172, 2006. 305-318.
- [81] CLAIRE, M. et al. Characterisation and quantification of lubricants in a cross-linkable varnish by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and differential scanning calorimetry. **Polym Polym Compos**, 15, 2007. 83-90.
- [82] POUCHERT, C. J. **The Aldrich Library of Infrared Spectra**. Milwaukee: Aldrich Chemical Co. Inc, 1981.
- [83] LITVINOV, V. M.; DE, P. P. **Spectroscopy of rubbers and rubbery materials**. Shawbury: Rapra Technology, 2002.
- [84] STUART, B. **Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications**. Chichester: John Wiley & Sons, 2004.
- [85] MANAILA, E.; STELESCU, M. D.; DOROFTEI, F. Polymeric composites based on natural rubber and hemp fibers. **Iran Polym J**, 24, 2015. 135–148.
- [86] LI, G.-Y.; KOENIG, J. L. FT-IR Imaging of the Thermal Oxidation of Polyisoprene (PI) Rubber at High Temperature. **Appl. Spectrosc**, 56, 2002. 1390-1396.
- [87] METHERELL, C. **Natural Rubber: Biology, Cultivation and Technology**. Amsterdam: Elsevier, 1992.
- [88] NASKAR, A. K.; DE, P. P. Applications of DSC and TGA for the Characterisation of Rubbers and Rubbery Material. In: CHOUDHURY, N. R.; DE, P. P.; DUTTA, N. K. **Thermal Analysis of Rubbers and Rubbery Materials**. Shropshire: iSmithers, 2010.
- [89] KUMAR, S. et al. Study of phase transition in hard microcrystalline waxes and wax blends by differential scanning calorimetry. **Pet Sci Technol.**, 22, 2004. 37–345.
- [90] DIMAURO, ; PARIS, ; FATH, M. A. Wax Protection. **Rubber Chem Technol.**, 52, 1979. 973-984.

- [91] POWERS, J. M.; CRAIG, R. G.; PEYTON, F. A. Calorimetric Analysis of Commercial and Dental Waxes. **J Dent Res**, 48, 1969. 1165-1170.
- [92] LIU, D.-M.; TSENG, W. J. Influence of solids loading on the green microstructure and sintering behaviour of ceramic injection mouldings. **J. Mater. Sci.**, 62, 1997. 6475-6481.
- [93] CONTRERAS, J. M.; JIMÉNEZ-MORALES, A.; TORRALBA, J. M. Experimental and theoretical methods for optimal solids loading calculation in MIM feedstocks fabricated from powders with different particle characteristics. **Powder Metall.**, 56, 2010. 34-40.
- [94] ABDOOS, H.; KHORSAND, H.; YOUSEFI, A. A. Torque rheometry and rheological analysis of powder–polymer mixture for aluminum powder injection molding. **Iran Polym J**, 23, 2014. 745-755.
- [95] KONG, ; BARRIERE, T.; GELIN, J. C. Determination of critical and optimal powder loadings for 316L fine stainless steel feedstocks for micro-powder injection molding. **J. Mater. Process. Technol.**, 212, 2012. 2173-2182.
- [96] SHENGJIE, Y.; LI, Q. F.; YONG, M. S. Method for determination of critical powder loading for powder–binder processing. **Powder Metall**, 49, 2006. 219-223.
- [97] ALLAIRE, F.; MARPLE, B. R.; BOULANGER, J. Injection Molding of Submicrometer Zirconia : Blend Formulation and Rheology. **Ceram. Int.**, 20, 1994. 319-325.
- [98] EDIRISINGHE, M. J.; EVANS, J. R. G. Properties of ceramic injection moulding formulations - Part 1 Melt rheology. **J. Mater. Sci**, 22, 1987. 269-277.
- [99] PATTAMAPROM, C.; SAENGKLIN, N. The rheological properties of masticated natural rubbers and their linear viscoelastic predictions. **Rheol Acta**, 55, 2016. 641–648.
- [100] BLEYAN, D. **Binder Systems for Powder Injection Moulding**. Zlin: Tomas Bata University in Zlin , 2015.
- [101] STEDMAN, S. J.; EVANS, J. R. G. A method for selecting organic materials for ceramic injection moulding. **Ceram. Int.**, 16, 1990. 107-113.
- [102] SHIVASHANKAR, T. S. et al. The effects of material attributes on powder–binder separation phenomena in powder injection molding. **Powder Technology**, 243, 2013. 79-84.
- [103] OOMMEN, Z. et al. Melt rheological behaviour of natural rubber/poly(methyl methacrylate) /natural rubber-g-poly(methyl methacrylate) blends. **Polym. J.**, 38, 1997. 5611-5621.
- [104] KARATAS, C. et al. Rheological properties of feedstocks prepared with steatite powder and polyethylene-based thermoplastic binders. **J. Mater. Process. Technol.**, 152, 2004.

77-83.

- [105] FAN, J.-L. et al. Influence of surfactant addition on rheological behaviors of injection-molded ultrafine 98W-1Ni-1Fe suspension. **Trans. Nonferrous Met. Soc. China**, 23, 2013. 1709-1717.
- [106] AMIN, S. Y. M.; JAMALUDIN, K. R.; MUHAMAD, N. Rheological Properties of Ss316L MIM Feedstock Prepared With Different Particle Sizes and Powder Loadings. **The Institution of Engineers Malaysia (IEM)**, 71, 2009. 59-63.
- [107] AHN, S. et al. Effect of powders and binders on material properties and molding parameters in iron and stainless steel powder injection molding process. **Powder Technol.**, 193, 2009. 162–169.
- [108] DAKSKOBLER, A.; KOSMAC, . Rheological properties of re-melted paraffin-wax suspensions used for LPIM. **J. Eur. Ceram. Soc.**, 29, 2009. 1831–1836.
- [109] LIU, D.-M.; TSENG, W. J. Rheology of injection-molded zirconia-wax. **J. Mater. Sci.**, 2000. 1009-1016.
- [110] FOONG, M. L.; TAM, K. C.; LOH, N. H. Yield stress behaviour of metal injection moulding suspensions at elevated temperatures. **J. Mater. Sci.**, 30, 1995. 3625-3632.
- [111] REN, S. et al. Influence of binder composition on the rheological behavior of injection-molded micro-sized SiC suspensions. **Journal of University of Science and Technology Beijing, Mineral, Metallurgy, Material Technology Beijing, Mineral, Metallurgy, Material**, 15, 2008. 297-301.
- [112] WRIGHT, J. K.; EVANS, J. R. G.; EDIRISINGHE, M. J. Degradation of polyolefin blends used for ceramic injection moulding. **J. Am. Ceram. Soc.**, 72, 1989. 1822-1828.
- [113] STEDMAN, S. J.; EVANS, J. R. G. A method for selecting organic materials for ceramic injection moulding. **Ceram. Int.**, 16, 1990. 107-113.
- [114] GALIANI, P. D. et al. Studies on thermal–oxidative degradation behaviours of raw natural rubber: PRI and thermogravimetry analysis. **Plast. Rubber Compos.**, 42, 2013. 334–340.
- [115] SIRCAR, A. K. Identification of Natural and Synthetic Polyisoprene Vulcanizates by Thermal Analysis. **Rubber Chem Technol.**, 50, 1977. 71-82.
- [116] CAI, J. et al. Thermogravimetric analysis and kinetics of coal/plastic blends during copyrolysis in nitrogen atmosphere. **Fuel Process. Technol.**, 89, 2008. 21-27.
- [117] AGGARWAL, G. et al. Master Decomposition Curve for Binders Used in Powder Injection Molding. **Metall. Mater. Trans. A**, 38A, 2007. 606-614.

- [118] HRYHA, E. et al. Influence of the steel powder type and processing parameters on on the debinding of PM compacts with gelatin binder. **J Therm Anal Calorim**, 118, 2014. 695-704.
- [119] HIDALGO, J. et al. Effect of the particle size and solids volume fraction on the thermal degradation behaviour of Invar 36 feedstocks. **Polym. Degrad. Stab.**, 98, 2013. 2546-2555.
- [120] HWANG, K. S.; LIN, H. K.; LEE, S. C. Thermal, solvent, and vacuum debinding mechanisms of PIM compacts. **Mater. Manuf. Processes**, 12, 1997. 593-608.
- [121] ANI, S. M. et al. Binder removal via a two-stage debinding process for ceramic injection molding parts. **Ceram Int**, 40, 2014. 2819-2824.
- [122] HWANG, ; SHU, G. J.; LEE, J. Solvent debinding behavior of powder injection molded components prepared from powders with different particle sizes. **Metall. Mater. Trans. A**, 36A, 2008. 161-167.
- [123] SPIERINGS, ; SCHNEIDER,. Comparison of density measurement techniques for additive manufactured metallic parts. **Rapid Prototyping J**, v. 17, p. 380-386, 1995.
- [124] WÖRNER, C. H.; HAZZLEDINE, P. M. Grain growth stagnation by inclusions or pores. **JOM**, 44, 1992. 16-20.
- [125] HENS, K. F. et al. The effects of binder on the mechanical properties of carbonyl iron products. **JOM**, 41, 1989. 17-21.
- [126] MARIOT, P.; LEEFLANG, M. A.; SCHAEFFER,. An investigation on the properties of injection-molded pure iron potentially for biodegradable stent application. **Powder Technol**, 294, 2016. 226–235.
- [127] ANNAMALAI, A. R. et al. Effect of heating mode on sinterability of carbonyl iron compacts. **Mater Res Innov**, 17, 2013. 10-16.
- [128] SONG, B. et al. Microstructure and tensile properties of iron parts fabricated by selective laser melting. **Opt Laser Technol**, 56, 2014. 451-460.
- [129] CAI, J. et al. Thermogravimetric analysis and kinetics of coal/plastic blends during co-pyrolysis in nitrogen atmosphere. **Fuel Process Technol**, 89, 2008. 21-27.
- [130] ENNETI, R. K.; ONBATTUVELLI, V. P.; ATRE, S. V. Powder binder formulation and compound manufacture in metal injection molding (MIM). In: HEANEY, D. **Handbook of metal injection molding**. London: Woodhead Pub, 2012.
- [131] KENNEDY, S. W. Vacuum furnace techniques for metal injection moulded part debinding and sintering. **Metal Powder Report**, 45, 1990. 597-599.

- [132] WRIGHT, J. K.; EVANS, J. R. G.; EDIRISINGHE, M. J. Degradation of polyolefin blends used for ceramic injection moulding. **J. Am. Ceram. Soc**, 72, 1989. 1822-1828.
- [133] DAVIS, J. R. **ASM Speciality Handbook: Stainless Steels**. [S.l.]: ASM International, 1994.
- [134] SETOR 1. Esquema de classificação dos fluidos segundo comportamento reológico. **Setor 1.com**. Disponível em: <http://www.setor1.com.br/analises/reologia/cla_ssi.htm>. Acesso em: 15 Março 2015.
- [135] HEANEY, D. F. Powders for metal injection molding (MIM). In: HEANEY, D. F. **Handbook of Metal Injection Molding**. [S.l.]: Woodhead Publishing, 2012.
- [136] TODD, I.; SIDAMBE, T. Developments in metal injection moulding (MIM). In: CHANG, I.; ZHAO, Y. **Advances in Powder Metallurgy: Properties, Processing and Applications**. Sawston: Woodhead Publishing, 2013.
- [137] BLOEMACHER, D. I. Carbonyl Iron Powders: Its Production and New Developments. **Metal Powder Report**, 45, 1990. 117-119.
- [138] JOHNS, J.; RAO, V. Thermal stability, morphology, and X-ray diffraction studies of dynamically vulcanized natural rubber/chitosan blends. **J Mater Sci**, 44, 2009. 4087–4094.
- [139] SOTOMAYOR, M. E. et al. Thermal and mechanical characterization of injection moulded high density polyethylene/paraffin wax blends as phase change materials. **Renew. Energy**, 68, 2014. 140-145.
- [140] THOMAS-VIELMA, P. et al. Production of alumina parts by powder injection molding with a binder system based on high density polyethylene. **J Eur Ceram Soc**, 28, 2008. 763-771.
- [141] CHOI, J.-P. et al. Densification and microstructural development during sintering of powder injectionmolded Fe micro–nanopowder. **Powder Technol**, 253, 2014. 596-601.
- [142] LEE, S. H. et al. Effects of binder and thermal debinding parameters on residual carbon in injection moulding of Nd(Fe,Co)B powder. **Powder Metall.**, 42, 1999. 41-44.
- [143] OLIVEIRA, R. V. B. **Moldagem de alumina por injeção: estudo das interações entre os componentes e dos processos de remoção dos polímeros, parafina e surfactante em peças com diferentes geometrias**. Florianópolis: [s.n.], 2004.
- [144] ZAKY, M. T.; SOLIMAN, F. S.; FARAG, A. S. Influence of paraffin wax characteristics on the formulation of wax-based binders and their debinding from green molded parts using two comparative techniques. **J. Mater. Process. Technol.**, 209, 2009. 5981-5989.
- [145] DUDROVÁ, E.; KABÁTOVÁ, M. Fractography of sintered iron and steels. **Powder Metallurgy Progress**, 8, 2008. 59-75.

