



Sandra Gomes Reis

# Moldação por Injecção de Pós: Estudo de Formulações Compósitas Pó/Ligante Polimérico

Trabalho orientado por:  
Professora Doutora Luísa Maria Rocha Durães  
Doutor Hélio Rui Caldeira da Silva Jorge

8 de Julho de 2011



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

Fotografia da capa: Componentes produzidos por micro-*Metal Injection Molding*  
(Implantes auditivos, Instituto Fraunhofer IFAM, Alemanha)



O autor agradece profundamente a disponibilidade e colaboração da unidade de Novos Materiais e Aplicações do CTCV que tornou possível a realização deste trabalho.



## **AGRADECIMENTOS**

Este trabalho apenas foi possível graças ao contributo prestado por algumas pessoas e aos meios que me foram disponibilizados. A todos os intervenientes um muito obrigado pelo apoio e conhecimento transmitido.

Desde logo ao meu orientador, Doutor Hélio Jorge, agradeço todo o conhecimento partilhado, quer relacionado com a temática deste trabalho, quer com o mundo empresarial e o exercício da profissão. O seu apoio foi essencial para a motivação e a capacidade de ultrapassar alguns obstáculos com que me fui deparando.

Agradeço à Professora Doutora Luísa Durães por acompanhar o meu trabalho e por ajudar no enriquecimento do mesmo. O seu apoio e motivação foram uma constante ao longo deste trabalho.

Um agradecimento ao CTCV, pelos meios que me foram disponibilizados, e aos seus funcionários que atenciosamente me transmitiram algum do seu conhecimento. Foi-me dada a oportunidade de adquirir imenso conhecimento novo e de pôr em prática algum do conhecimento previamente adquirido.

Agradeço a todos os meus amigos, em especial ao meu namorado, Júlio Marto, pela ajuda prestada em momentos de maior desânimo ou cansaço, mas sobretudo pela paciência.

A minha família foi uma preciosa fonte de motivação e apoio incondicional em todos os momentos da minha vida. Este foi mais um desses momentos. À minha Mãe e ao Philippe, a quem estou muito grata por tudo. Ao meu pai, que teria muito orgulho em presenciar esta conquista da minha formação académica.

A todos, Obrigado.



## RESUMO

O trabalho insere-se na temática de moldação por injeção de pós (PIM), na qual se pressupõe a adição de um ligante polimérico a um pó de metal ou cerâmico para permitir que a mistura seja injectada. No presente trabalho, as misturas, comumente designadas de *feedstocks*, são estudadas com o intuito de prever o seu comportamento reológico e adequabilidade para serem alimentadas à máquina de injeção. No processo PIM, o ligante adquire uma importância central porque a sua constituição tem grande influência no modo como a mistura escoar na máquina de injeção.

Os pós usados neste trabalho para a preparação dos *feedstocks* estudados foram o aço inoxidável, o óxido de zircónio e o carboneto de tungsténio. Para as formulações de ligante foram usados polietilenoglicol, polietileno, ceras e ácido esteárico. Paralelamente, utilizaram-se alguns ligantes comerciais, como o Siliplast HE e o Embemold C, e um *feedstock* comercial de aço inoxidável, o Catamold. Com o intuito de prever a afinidade que todos os componentes de um *feedstock* podem ter entre si procedeu-se à análise da energia de superfície de cada componente.

A preparação das misturas foi efectuada num reómetro de binário, que permite acompanhar a evolução do estado da mistura ao longo do tempo.

A caracterização reológica foi realizada recorrendo a um reómetro capilar, procedendo-se à determinação da viscosidade para diferentes condições de taxa de corte e de temperatura. Os valores experimentais foram tratados com vista à avaliação sistematizada do comportamento reológico dos *feedstocks*. Para tal, recorreu-se a modelos matemáticos para traduzir a sensibilidade da viscosidade a variações da taxa de corte (Lei de Potência) e da temperatura (Lei de Arrhenius). Para a tecnologia PIM são aceites, como mais adequados, os *feedstocks* que apresentarem elevada sensibilidade da viscosidade à taxa de corte, isto é baixo expoente  $n$ , e baixa sensibilidade à temperatura, ou seja baixa energia de activação ( $E_a$ ). Deste modo, o *feedstock* garante um bom enchimento da cavidade do molde, sem necessidade de um controlo demasiado apertado da temperatura ao longo da máquina de injeção. Procedeu-se, ainda, à determinação do coeficiente de moldabilidade que engloba os vários parâmetros reológicos e permite hierarquizar a adequação de um material para a moldação por injeção. Quanto maior o valor deste coeficiente, maior a adequabilidade do *feedstock* para PIM.

De um modo geral, os *feedstocks* apresentaram o comportamento desejado, quando sujeitos a variações da taxa de corte - pseudoplástico ( $n < 1$ ). Todos os *feedstock* de aço inoxidável verificaram comportamento pseudoplástico e são caracterizados por valores de  $n$  entre 0,22 e 0,62. Os ligantes L1 e L2 são maioritariamente constituídos por PEG 8000 e diferem na cera utilizada. Enquanto o ligante L3 tem a mesma composição do L2, excepto o PEG que é substituído por um de maior peso molecular (PEG 20000). O *feedstock* de aço inoxidável com L1 apresentou maior coeficiente de moldabilidade ( $\alpha_{STV}=4,418$ ). O *feedstock* de aço inoxidável com L2 não é caracterizado por um único valor de  $n$  na gama de temperatura estudada. O *feedstock* de carboneto de tungsténio com L3 exibiu comportamento próximo do Newtoniano ( $n=0,96$ ). Foi, ainda, realizada uma reflexão sobre alguns problemas, como a falta de estabilidade e de reprodutibilidade de resultados de alguns *feedstocks*.

O desempenho de alguns *feedstocks* foi testado na etapa de *debinding*, que consiste na remoção do ligante por imersão em água. O resultado é satisfatório para todos os *feedstocks*, pois a perda de massa é significativa e relativamente rápida, e as peças não apresentam defeitos.



## ABSTRACT

This work is part of the theme of powder injection molding (PIM), which requires the addition of a polymeric binder to a metallic or ceramic powder to enable the mixture to be injected. In the present work, the mixtures, commonly referred to as feedstock, are studied in order to predict their rheological behaviour and its suitability to be fed to the injection machine. In PIM process, the binder has a major importance because its composition can affect the way the mixture flows in the injection machine.

The powders used to prepare feedstocks were stainless steel, zirconium oxide and tungsten carbide. For the binder formulations were used polyethylene glycol, polyethylene, waxes and stearic acid. Some commercial binders had also been studied, Siliplast HE and Embemold C, and one commercial feedstock, Catamold. In order to predict the affinity between all feedstock components, the surface energy of each compound was assessed.

Feedstock compounding was made in a torque rheometer, which enables to know the mixture condition along the time.

For rheological characterization it was used a capillary rheometer, which allows the determination of viscosity for different conditions of shear rate and temperature. The experimental data was treated in order to systematically evaluate the feedstock behaviour. To do this, mathematical models were used to express the viscosity sensibility to shear rate (power law) and to temperature (Arrhenius equation). For PIM process, it is desired a feedstock with a viscosity highly dependent on shear rate, lower  $n$ , and low sensitivity to temperature, lower  $E_a$ . This ensures a good mold filling, without a tight control of temperature in injection machine. The moldability coefficients were determined in order to integrate the rheological information and to enable ranking of the suitable materials for injection moulding. One feedstock with bigger coefficient is more suitable for PIM.

Generally feedstock showed a proper behaviour when subjected to variation of shear rate – pseudoplastic behaviour ( $n < 1$ ). All stainless steel feedstock showed pseudoplastic behaviour and had value of  $n$  between 0,22 and 0,62. Binder L1 and L2 are mostly composed of PEG 8000 and differ in the wax used. While the binder L3 has the same composition of L2, excluding PEG, which is replaced by a higher molecular weight (PEG 20000). The feedstock of stainless steel with L1 had the biggest value of moldability coefficient ( $\alpha_{STV}=4,418$ ). The feedstock of stainless steel with L2 had not a single value of  $n$  in the range of temperature studied. The feedstock of tungsten carbide with L3 showed a behavior near Newtonian ( $n=0,96$ ). A discussion was experienced about some non-expected feedstock behaviour, concerning to a lack of stability and results reproducibility.

Some feedstocks were studied in water debinding, which consists on binder extraction by immersion in water. All feedstocks presented an appropriate performance, because the weight loss was significant, with a high rate and the parts were not defective.



## Índice

Agradecimentos .....	i
Resumo .....	iii
Abstract.....	v
Índice de Figuras .....	ix
Índice de Tabelas .....	xi
Lista de acrónimos.....	xiii
1. Introdução .....	1
1.1 Objectivos .....	1
1.2 Motivação .....	1
1.3 Estrutura da dissertação .....	2
2. Estado da arte .....	5
2.1 Descrição do processo produtivo .....	5
2.2 Propriedades reológicas do <i>feedstock</i> .....	15
2.3 Interações entre os componentes do <i>feedstock</i> .....	19
3. Técnicas de Caracterização Reológica.....	21
3.1 Materiais .....	21
3.2 Caracterização de <i>feedstocks</i> .....	21
4. Formulações de Ligante para <i>Feedstocks</i> de Aço Inoxidável.....	33
4.1 Procedimento experimental .....	33
4.2 Resultados e Discussão .....	40
4.3 Conclusão.....	54
5. Estudo de <i>feedstock</i> de Óxido de Zircónio.....	57
5.1 Procedimento Experimental.....	57
5.2 Resultados e Discussão .....	60
5.3 Conclusão.....	66
6. Estudo de <i>Feedstocks</i> de Carboneto de Tungsténio.....	69
6.1 Procedimento experimental .....	69
6.2 Resultados e Discussão .....	72
6.3 Conclusão.....	80
7. Conclusões .....	81
8. Trabalho Futuro.....	83
Bibliografia.....	85

Anexo A – Estudo de <i>Feedstocks</i> de Aço Inoxidável.....	90
Anexo B – Estudo de <i>Feedstock</i> de Óxido de Zircónio.....	95
Anexo C – Estudo de <i>Feedstocks</i> de Carboneto de Tungsténio .....	96

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Fluxograma do processo de injeção de pós (cortesia do CTCV). .....	5
Figura 2 – Modelo explicativo da acção do tensioactivo na mistura do pó e ligante. (Adaptado de German e Bose <sup>[2]</sup> ) .....	10
Figura 3 – Representação esquemática da disposição das partículas de pó no ligante nas situações de: excesso de ligante, concentração crítica de pó e excesso de pó (da esquerda para a direita) <sup>[1]</sup> .....	11
Figura 4 – Esquema ilustrativo da máquina de injeção. ....	13
Figura 5 – Remoção do solvente ao longo do tempo, em que o pó é aço e o ligante é constituído por polietilenoglicol. (Adaptado de German e Bose <sup>[2]</sup> ) .....	14
Figura 6 – Ligação entre partículas de pó no início da sinterização. Fotografia obtida por SEM. <sup>[2]</sup> .....	14
Figura 7 – Curvas de fluxo a várias temperaturas para um polipropileno <sup>[5]</sup> .....	17
Figura 8 - Dependência da viscosidade de polímeros termoplásticos com a temperatura e taxa de corte <sup>[5]</sup> .....	18
Figura 9 – Equipamento de reometria de binário utilizado: Plastograph da Brabender. ....	22
Figura 10 – Preparação do <i>feedstock</i> no Plastograph, por adição sucessiva de porções de pó. ....	23
Figura 11 – Análise do binário de mistura e sua flutuação para diferentes concentrações de sólidos para o <i>feedstock</i> de carboneto de tungsténio com L3. ....	23
Figura 12 – Reómetro capilar Thermo Haake Rheoflizer HT. ....	25
Figura 13 – Representação esquemática de um reómetro capilar. (Adaptado de Jorge [1]) ....	25
Figura 14 – Medições de pressão e temperatura ao longo do tempo num ensaio de reometria capilar. ....	25
Figura 15 – Queda de pressão nas diferentes zonas do reómetro capilar. ....	26
Figura 16 – Representação do método de Bagley, usado na determinação da perda de pressão associada à entrada no capilar para diferentes taxas de corte <sup>[23]</sup> .....	27
Figura 17 – Alteração no perfil de velocidades de escoamento como consequência do desvio em relação ao comportamento Newtoniano (Adaptado de Andújar <sup>[44]</sup> ) .....	28
Figura 18 – Partículas do pó de aço inoxidável 316L usado. Micrografia obtida por microscopia electrónica de varrimento (CTCV) .....	33
Figura 19 – Análise do binário de mistura para o <i>feedstock</i> de aço inoxidável com L1, com 66% (vol.) de sólidos. ....	42
Figura 20 – Análise do binário de mistura para o <i>feedstock</i> de aço inoxidável com L2, com 66% (vol.) de sólidos. ....	42
Figura 21 – Análise do binário de mistura para o <i>feedstock</i> de aço inoxidável com L3, com 66% (vol.) de sólidos. ....	42
Figura 22 – Análise do binário de mistura para o <i>feedstock</i> Catamold, com 66% (vol.) de sólidos. ....	42
Figura 23 - Estabilidade do <i>feedstock</i> de aço inoxidável com L1, a 160°C .....	44
Figura 24 - Estabilidade do <i>feedstock</i> de aço inoxidável com L2, a 160°C. ....	44
Figura 25 - Estabilidade do <i>feedstock</i> de aço inoxidável com L3, a 160°C. ....	44
Figura 26 – Estabilidade do <i>feedstock</i> de aço inoxidável -Catamold, a 190° .....	44
Figura 27 – Aplicação da correcção de Rabinowitsch e ajuste da lei de Potência para o <i>feedstock</i> Catamold a 180°C. ....	46

Figura 28 – Curva de escoamento para o <i>feedstock</i> de aço inoxidável com L1. ....	46
Figura 29 - Curva de escoamento para o <i>feedstock</i> de aço inoxidável com L2. ....	47
Figura 30 - Curva de escoamento para o <i>feedstock</i> de aço inoxidável com L3. ....	47
Figura 31 - Curva de escoamento para o <i>feedstock</i> de aço inoxidável - Catamold.....	48
Figura 32 - Variação do expoente da lei de potência com a temperatura, para os <i>feedstocks</i> de aço inoxidável. ....	49
Figura 33 - Gráfico de Arrhenius para o <i>feedstock</i> de aço inoxidável com L1.....	50
Figura 34 - Gráfico de Arrhenius para o <i>feedstock</i> de aço inoxidável com L2.....	50
Figura 35 - Gráfico de Arrhenius para o <i>feedstock</i> de aço inoxidável com L3.....	51
Figura 36 - Gráfico de Arrhenius para o <i>feedstock</i> de aço inoxidável - Catamold. ....	51
Figura 37 – Variação da energia de activação do escoamento com a taxa de corte real para os <i>feedstocks</i> de aço inoxidável (excepto para <i>feedstocks</i> L2 que se usa taxa aparente)..	52
Figura 38 – Perda de massa das peças com o <i>feedstock</i> de aço inoxidável com L3 em função do tempo de imersão no banho.....	53
Figura 39 – Análise do binário e sua flutuação para diferentes concentrações de sólidos para o <i>feedstock</i> de óxido de zircónio com Embemold C. ....	60
Figura 40 – Análise do binário de mistura para o <i>feedstock</i> de óxido de zircónio com Embemold C, com 45% (vol.) de sólidos.....	61
Figura 41 – Estabilidade do <i>feedstock</i> de óxido de zircónio com Embemold C.....	61
Figura 42 – Relação viscosidade/taxa de corte para <i>feedstock</i> de óxido de zircónio com Embemold C (resultados experimentais). ....	62
Figura 43 - Exemplo da aplicação da correcção de Rabinowitsch para o <i>feedstock</i> de óxido de zircónio com Embemold C, a 150°C.....	62
Figura 44 – Curva de escoamento para o <i>feedstock</i> de óxido de zircónio com Embemold C. ....	62
Figura 45 – Gráfico de Arrhenius para o <i>feedstock</i> de óxido de zircónio.....	63
Figura 46 – Perda de massa da peça com <i>feedstock</i> de óxido de zircónio com Embemold C em função do tempo de imersão no banho.....	64
Figura 47 - Remoção do ligante para várias peças com <i>feedstock</i> de óxido de zircónio com Embemold C – <i>debinding</i> aquoso e térmico. ....	65
Figura 48 – Extrudidos de óxido de zircónio com Embemold C, recolhidos no reómetro capilar, observados à lupa. (25x).....	66
Figura 49 - Extrudidos de óxido de zircónio com Embemold C, recolhidos no reómetro capilar, observados à lupa. (12,5x).....	66
Figura 50 – Partículas de pó de carboneto de tungsténio (WC0.8Co8), captada por microscópio electrónico de varrimento. ....	69
Figura 51 - Análise do binário e sua flutuação para diferentes concentrações de sólidos para o <i>feedstock</i> de carboneto de tungsténio com L3.....	72
Figura 52 – Curvas do binário de mistura para o <i>feedstock</i> de carboneto de tungsténio com Siliplast HE. ....	72
Figura 53 – Análise do binário de mistura para o <i>feedstock</i> de carboneto de tungsténio com L3, com 51% (vol) de sólidos. ....	73
Figura 54 - Análise do binário de mistura para o <i>feedstock</i> de carboneto de tungsténio com Siliplast HE, com 51% (vol) de sólidos. ....	73
Figura 55 – Estabilidade do <i>feedstock</i> de carboneto de tungsténio com L3, a 180°C. ....	74

Figura 56 – Estabilidade do <i>feedstock</i> de carboneto de tungsténio com Siliplast HE, a 180°C. ....	74
Figura 57 – Exemplo da aplicação da correcção de Rabinowitsch para o <i>feedstock</i> de carboneto de tungsténio com L3, a 160°C. ....	75
Figura 58 - Exemplo da aplicação da correcção de Rabinowitsch para o <i>feedstock</i> de carboneto de tungsténio com Siliplast HE, a 160°C. ....	75
Figura 59 - Curva de escoamento para o <i>feedstock</i> de carboneto de tungsténio com L3. ....	75
Figura 60 – Curva de escoamento para o <i>feedstock</i> de carboneto de tungsténio com Siliplast HE. ....	76
Figura 61 – Variação do expoente da lei de potência com a temperatura para os <i>feedstocks</i> de carboneto de tungsténio. ....	76
Figura 62 - Gráfico de Arrhenius para o <i>feedstock</i> de carboneto de tungsténio com L3. ....	77
Figura 63 - Gráfico de Arrhenius para o <i>feedstock</i> de carboneto de tungsténio com Siliplast HE. ....	77
Figura 64 – Variação da energia de activação do escoamento com a taxa de corte real. ....	78
Figura 65 – Perda de massa das peças com <i>feedstock</i> de carboneto de tungsténio com L3. ....	79
Figura 66 – Perda de massa das peças com <i>feedstock</i> de carboneto de tungsténio com Siliplast HE. ....	79
Figura 67 – Curvas de escoamento para os <i>feedstocks</i> de aço inoxidável com ligantes formulados (L1, L2 e L3), a 160°C. ....	94
Figura 68 – Curvas de binário de mistura do <i>feedstock</i> de óxido de zircónio para diferentes concentrações de sólidos. ....	95
Figura 69- Curvas de binário de mistura do <i>feedstock</i> L3, para diferentes concentrações de sólidos. ....	96

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Exemplos de sistemas de ligante <sup>[1]</sup> . ....	8
Tabela 2 – Resumo das formulações de <i>feedstocks</i> estudadas. ....	21
Tabela 3 – Composições mássicas e volumétricas das formulações de ligantes usadas nos <i>feedstock</i> de aço inoxidável. ....	34
Tabela 4 – Parâmetros de distribuição granulométrica do pó de aço inoxidável, 316L <sup>[1]</sup> . ....	36
Tabela 5 – Caracterização térmica dos materiais usados na preparação dos <i>feedstocks</i> de aço inoxidável. ....	37
Tabela 6 – Resultados da caracterização térmica dos materiais usados na preparação dos <i>feedstock</i> de aço inoxidável. ....	38
Tabela 7 – Condições de mistura para os <i>feedstocks</i> de aço inoxidável. ....	39
Tabela 8 – Condições dos ensaios realizados no reómetro capilar para os <i>feedstock</i> de aço inoxidável. ....	40
Tabela 9 – Energia de superfície dos componentes do <i>feedstock</i> de aço inoxidável, discriminada em componente polar e dispersiva. ....	41
Tabela 10 – Aplicação da correcção de Bagley para os <i>feedstocks</i> de aço inoxidável com L2 e Catamold. ....	45
Tabela 11 – Parâmetros de ajuste da lei de potência para os <i>feedstocks</i> de aço inoxidável, a 180°C. ....	49

Tabela 12 - Parâmetros da caracterização reológica relativos à influência da temperatura, para a taxa aparente de $800 \text{ s}^{-1}$ .	52
Tabela 13 – Coeficientes de moldabilidade para os <i>feedstocks</i> de aço inoxidável.	53
Tabela 14 – Resultados da caracterização dos materiais utilizados na preparação do <i>feedstock</i> de óxido de zircônio.	58
Tabela 15 – Condições de mistura para o <i>feedstock</i> de óxido de zircônio.	58
Tabela 16 – Condições dos ensaios realizados no reômetro capilar para o <i>feedstock</i> de óxido de zircônio.	59
Tabela 17 – Condições de <i>debinding</i> para o <i>feedstock</i> de óxido de zircônio.	59
Tabela 18 - Parâmetros de ajuste da lei de potência para o <i>feedstock</i> de óxido de zircônio.	63
Tabela 19 - Parâmetros do ajuste da equação de Arrhenius para o <i>feedstock</i> de óxido de zircônio.	64
Tabela 20 – Caracterização dos extrudidos de óxido de zircônio com Embemold C depois da sinterização.	66
Tabela 21 – Resultados da caracterização dos materiais usados na preparação dos <i>feedstocks</i> de carboneto de tungstênio.	70
Tabela 22 – Condições de mistura para os <i>feedstocks</i> de carboneto de tungstênio.	71
Tabela 23 – Condições dos ensaios realizados no reômetro capilar para os <i>feedstocks</i> de carboneto de tungstênio.	71
Tabela 24 – Condições de <i>debinding</i> para os <i>feedstocks</i> de carboneto de tungstênio.	71
Tabela 25 - Parâmetros de ajuste da lei de potência para os <i>feedstocks</i> de carboneto de tungstênio, a $160^{\circ}\text{C}$ .	76
Tabela 26 - Parâmetros de ajuste da equação de Arrhenius para os <i>feedstocks</i> de carboneto de tungstênio, para as taxas aparentes de 100 e $200 \text{ s}^{-1}$ .	78
Tabela 27 – Coeficientes de moldabilidade para os <i>feedstocks</i> de carboneto de tungstênio, a $160^{\circ}\text{C}$ .	79
Tabela 28 – Remoção do ligante no tempo preferencial de imersão no banho.	79
Tabela 29 – Testes exploratórios para explicar a subida do binário na preparação dos <i>feedstocks</i> de aço inoxidável e conclusões.	91
Tabela 30 – Comparação dos resultados de estabilidade dos <i>feedstocks</i> de aço inoxidável.	92
Tabela 31 – Aplicação da correção de Rabinowitsch para todos os <i>feedstocks</i> de aço inoxidável, a $180^{\circ}\text{C}$ .	92
Tabela 32 – Caracterização reológica do <i>feedstock</i> de aço inoxidável com L1.	93
Tabela 33 – Caracterização reológica do <i>feedstock</i> de aço inoxidável com L2.	93
Tabela 34 – Caracterização reológica do <i>feedstock</i> de aço inoxidável com L3.	93
Tabela 35 – Caracterização reológica do <i>feedstock</i> de aço inoxidável - Catamold.	94
Tabela 36 - Caracterização reológica do <i>feedstock</i> de óxido de zircônio.	95
Tabela 37 - Caracterização reológica do <i>feedstock</i> de carboneto de tungstênio com L3.	96
Tabela 38 - Caracterização reológica do <i>feedstock</i> de carboneto de tungstênio com Siliplast HE.	97



## LISTA DE ACRÓNIMOS

### Símbolos

$D$	Diâmetro do capilar, m
$E_a$	Energia de activação do escoamento, J/mol
$K_0$	Índice de consistência, Pa.s <sup>n</sup>
$L$	Comprimento do capilar, m
$m$	Massa, kg
$n$	Expoente da lei de potência
$Q$	Caudal volumétrico, m <sup>3</sup> /s
$r$	Raio do capilar, m
$R$	Constante dos gases perfeitos (R=8,314 J/(mol.K))
$t$	Tempo, s
$T$	Temperatura, °C
$v$	Fracção volumétrica
$v_r$	Velocidade de escoamento de material, m/s
$V$	Volume, m <sup>3</sup>
$w$	Fracção mássica

### Letras Gregas

$\alpha$	Coefficiente de moldabilidade, m <sup>2</sup> /(N.s.K)
$\gamma$	Taxa de corte, s <sup>-1</sup>
$\delta$	Tensão de superfície, N/m
$\Delta P$	Perda de pressão, Pa
$\eta$	Viscosidade, Pa.s
$\eta'_0$	Viscosidade para uma determinada temperatura e taxa de corte, Pa.s

$\eta_0$	Viscosidade de referência, Pa.s
$\theta$	Ângulo de contacto, °
$v$	Velocidade de mistura ou agitação, rpm
$\rho$	Massa específica, kg/m <sup>3</sup>
$\sigma$	Desvio padrão
$\tau$	Tensão de corte, Pa
$\phi$	Concentração de sólidos, % (vol)

### Índice superior

d	Dispersivo
p	Polar

### Índice inferior

a	Aparente
f	Final
i	Inicial
l	Ligante
L	Líquido
p	Partícula
r	Real
S	Sólido

## **Abreviaturas**

CPVC	Concentração Crítica de Sólidos, % (vol)
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i>
HDPE	<i>High Density Polyethylene</i>
MPE	<i>Metallocene Polyethylene</i>
PE	Polietileno
PEG	Polietilenoglicol
PEW	<i>Polyethylene Wax</i>
PIM	<i>Powder Injection Molding</i>
SA	<i>Stearic Acid</i>
SEM	<i>Scanning Electron Microscopy</i>
STA	<i>Simultaneous Thermal Analysis</i>
TG	<i>Thermogravimetric Analysis</i>



# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1 Objectivos

O presente trabalho insere-se na temática da moldação por injeção de pós (PIM – do inglês *Powder Injection Molding*) e, neste âmbito, procedeu-se ao estudo de propriedades reológicas das misturas de pó inorgânico e ligante polimérico (comumente designadas de *feedstock*). O estudo é efectuado com diferentes formulações de ligante para o desenvolvimento de um sistema de ligante adequado à tecnologia PIM.

Assim, o principal objectivo deste trabalho é conhecer a influência da composição do ligante nas propriedades reológicas, de modo a prever o comportamento que o *feedstock* apresenta durante o processo de moldação por injeção. Complementarmente, um estudo inicial das interações de superfície entre pó de aço inoxidável e os componentes do ligante surge como uma forma de conhecer a afinidade entre os componentes, permitindo analisar o grau de dificuldade da produção de uma mistura homogénea.

## 1.2 Motivação

A tecnologia PIM permite produzir peças de materiais inorgânicos que inicialmente se apresentam sob a forma de pós finos. O processo de injeção destas peças é similar ao que ocorre nos plásticos, com a diferença que neste caso se adiciona um auxiliar, o ligante. Este conjunto pó/ligante, contrariamente ao pó isolado, é passível de ser injectado.

O *feedstock* é alimentado à máquina de injeção e, ao ser sujeito a temperaturas e pressões elevadas, dá-se o enchimento das cavidades do molde. Uma vez que as paredes do molde estão a uma temperatura inferior, ocorre a rápida solidificação da peça moldada<sup>[1]</sup>. A peça segue para uma etapa de *debinding* onde o ligante é parcialmente removido por um de vários métodos: catalítico, térmico ou de dissolução. Como resultado da perda de ligante, a peça fica mais frágil, só recuperando resistência na etapa de sinterização<sup>[1]</sup>. Na sinterização, a peça sofre um aquecimento a uma temperatura inferior à de fusão do pó mas superior à de fusão de qualquer dos componentes do ligante<sup>[2]</sup>. As partículas de pó estabelecem ligações e o ligante, que tenha resistido à fase de *debinding*, é extraído. Ocorre uma densificação da peça e uma homogeneização, ao mesmo tempo que a peça sofre uma retracção. Quando o *feedstock* é homogéneo e o ligante extraído de forma adequada, é esperada uma redução de volume uniforme em todas as direcções.

O ligante funciona como um auxiliar no processo de injeção e é geralmente um polímero termoplástico de baixo peso molecular, tendo como objectivo baixar a viscosidade da mistura<sup>[1]</sup>. A viscosidade do *feedstock* deve ser o balanço entre um valor baixo, que permita a fluidez da mistura à temperatura de injeção, mas não suficiente baixo para que ocorra separação/aglomeração do pó, comprometendo a homogeneidade da peça final. Por sua vez, a

mistura deve adquirir a capacidade de manter a forma desejada quando arrefece no molde. Estas restrições demonstram a importância atribuída às propriedades reológicas do *feedstock*<sup>[2-4]</sup>. Se o ligante se encontra em excesso, consegue-se o abaixamento da viscosidade, perdendo-se, assim, o contacto entre as partículas de pó, prejudicando a retenção da forma<sup>[2]</sup>.

Durante o processo de injeção, o *feedstock* é sujeito a condições muito distintas de temperatura, pressão e taxas de corte. A matriz polimérica é a grande responsável pelo modo como o material flui. Assim, é necessário compreender a reologia dos diferentes *feedstocks*, para compreender como o seu comportamento é afectado pela composição do ligante e pelas condições de processamento.

A caracterização do *feedstock* é feita recorrendo essencialmente a duas técnicas frequentemente utilizadas em estudos similares: reometria de binário e reometria capilar de alta pressão<sup>[2-3]</sup>. Estas duas técnicas são muito úteis na compreensão do comportamento reológico do *feedstock*. O reómetro de binário é o equipamento que permite a mistura dos componentes, para compor o *feedstock*. Durante a mistura, este equipamento dá-nos uma ideia da viscosidade e da homogeneidade do *feedstock*. Permite antecipar a ocorrência de fenómenos de separação do pó e degradação dos polímeros do ligante<sup>[1, 5]</sup>. O reómetro capilar fornece informações quantitativas acerca da viscosidade e permite assim determinar as variações no comportamento reológico em função da temperatura e da taxa de corte<sup>[6]</sup>.

Apesar de o processo industrial ocorrer na máquina de injeção, este estudo vai ser efectuado sem esta etapa. Apenas se referem os factos considerados fundamentais em termos da função do ligante e das condições processuais que se pretendem estudar nos reómetros utilizados. Além da caracterização reológica das formulações de *feedstock*, é indispensável verificar como se processa a remoção do ligante. Por isso, neste trabalho, é efectuado o *debinding* para algumas peças de extrudido recolhidas do reómetro de capilar. Isto porque um bom ligante deve fornecer boas propriedades reológicas e, simultaneamente, ser fácil de remover<sup>[2]</sup>.

O plano experimental, nomeadamente as formulações de ligantes, pretende ser uma prossecução de um trabalho anterior realizado no CTCV<sup>[1]</sup>. O polietilenoglicol está na base de todas as formulações preparadas, por ser hidrossolúvel e permitir o *debinding* aquoso. Para comparação, procede-se à caracterização também de ligantes e *feedstocks* comerciais.

### **1.3 Estrutura da dissertação**

Esta dissertação encontra-se organizada de modo a apresentar, em primeiro lugar, no Capítulo 2, alguma teoria da tecnologia PIM, demonstrando a complexidade do processo e a influência que o ligante nele pode ter. No Capítulo 3 são apresentadas as técnicas e fundamentos teóricos da caracterização reológica.

Os resultados do estudo efectuado encontram-se separados em três capítulos consoante a natureza do pó utilizado. Deste modo, o Capítulo 4 é referente a *feedstocks* de aço inoxidável, o Capítulo 5 aborda a temática de *feedstocks* com pó de óxido de zircónio e, por

## Introdução

fim, no Capítulo 6 efectua-se o estudo de 2 *feedstocks* com pó de carboneto de tungsténio. Estes capítulos têm a mesma estrutura e começam por apresentar os objectivos do estudo, os materiais e o procedimento experimental. De seguida, são apresentados os resultados e uma breve conclusão.

O trabalho é finalizado com uma conclusão geral e algumas indicações de trabalho futuro.





## 2. ESTADO DA ARTE

A tecnologia de PIM tem sofrido uma enorme expansão na sua utilização e, também, no número de materiais em que se aplica<sup>[2]</sup>. Este processo produtivo é directamente influenciado por um elevado número de variáveis. Como tal, é indispensável conhecer os materiais e suas propriedades e as técnicas de processamento. A caracterização da mistura de *feedstock* permite identificar a ocorrência de fenómenos indesejados, o que justifica a sua importância.

Na literatura são identificados como principais problemas ou questões-chave: evolução microestrutural, propriedades mecânicas, estudo do comportamento reológico e estabilidade do *feedstock*, mistura e caracterização do *feedstock*, *debinding* térmico, estabilidade dimensional e massa específica do sinterizado<sup>[7-10]</sup>. Este trabalho centra-se essencialmente no acompanhamento do estado da mistura, aquando da preparação do *feedstock*, bem como do estudo do comportamento reológico e da estabilidade dos *feedstocks*.

### 2.1 Descrição do processo produtivo

A tecnologia PIM é um processo pulverotecnológico, que permite a produção em massa de peças técnicas com elevada precisão, podendo estas apresentar geometrias complexas<sup>[11]</sup>. Neste processo, o ligante, que se trata de um composto polimérico, é adicionado ao pó, tornando esta mistura moldável sob aquecimento (Figura 1). As características da mistura são dependentes das características do pó, da composição do ligante, da concentração de pó e do método de mistura<sup>[2]</sup>. Após as etapas de remoção do ligante e de sinterização, conseguem-se peças com massa específica bastante próxima do pó que lhes dá origem (cerca de 95% da massa específica do pó)<sup>[3]</sup>. A composição química do pó e da peça são também muito similares.

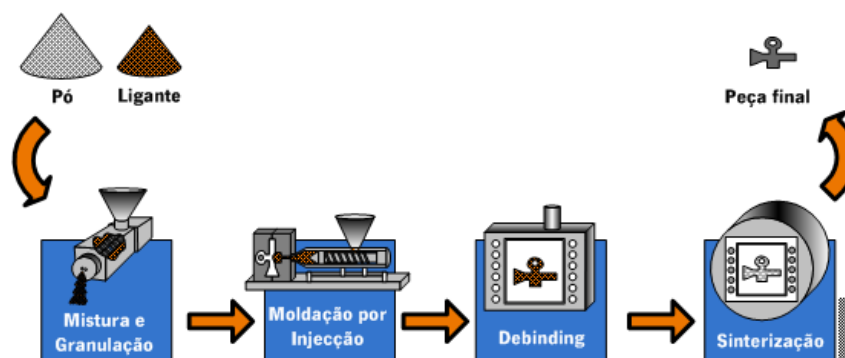


Figura 1 – Fluxograma do processo de injeção de pós (cortesia do CTCV).

Fazendo uso desta tecnologia, pode obter-se uma larga diversidade nas propriedades dos materiais das peças, uma vez que existe uma elevada variedade de pós aos quais se aplica

este processo. Isto permite a produção de peças para áreas distintas, como a indústria automóvel, electrónica, aeroespacial e, ainda, instrumentos médicos/dentários, entre outros.

Uma das vantagens da tecnologia de PIM é a de dispensar etapas de acabamento das peças. Na etapa de injeção, as peças defeituosas e resíduos de material que fiquem alojados no molde podem ser reutilizados, o que se revela vantajoso do ponto de vista económico e do aproveitamento das matérias-primas<sup>[1]</sup>.

### 2.1.1 Pós

O pó é o material desejado no último estágio da tecnologia de injeção de pós. Por isso a sua escolha é feita em função das propriedades desejadas na peça final. O ligante é, posteriormente, escolhido em função deste material e funciona como componente auxiliar.

Os pós utilizados podem ser metálicos ou cerâmicos, mediante a aplicação a que se destinam. Os metais podem ser produzidos por diferentes processos, como a atomização a gás ou com água, tendo o método influência no tamanho e geometria das partículas. O facto de se produzirem pós metálicos perfeitamente esféricos tem vantagens no processo de PIM, uma vez que permite um melhor empacotamento das partículas e uma boa retenção da forma depois de moldado<sup>[3]</sup>. Quanto ao tamanho das partículas e sua distribuição, partículas mais finas são vantajosas na etapa de sinterização, no entanto o investimento económico é superior<sup>[2]</sup>.

Contrariamente, os pós cerâmicos são caracterizados por partículas de forma angular, ou irregular, o que no processamento conduz a uma maior dificuldade no controlo da temperatura. A geometria das partículas deve-se ao processo de produção destes materiais finos, que consiste sobretudo em moagem de partículas com maiores dimensões. Também são usados processos de precipitação e reacção química para a produção dos pós<sup>[2]</sup>.

As características do pó vão condicionar a quantidade de ligante necessário, que interessa que seja tão reduzida quanto possível, desde que garanta homogeneidade e a não ocorrência de segregação do pó<sup>[12]</sup>. Sabe-se que em determinadas condições se verifica o fenómeno de segregação, em que a mistura deixa de ser homogénea e as partículas de pó formam aglomerados<sup>[1-2, 12-13]</sup>.

A caracterização do pó deve ser realizada para obter informações quanto à morfologia da partícula, à distribuição de tamanhos, à área de superfície e à rugosidade<sup>[1-2]</sup>. Estes factores influenciam o grau de empacotamento das partículas de pó. A massa específica pode variar entre 30 e 80% do valor teórica do material<sup>[2]</sup>. Sabendo que se pretende uma massa específica final tão próxima quanto possível do valor teórico, procura-se um elevado grau de empacotamento, que conduz a menor alteração das dimensões na sinterização e maior rigidez da peça<sup>[1]</sup>.

As partículas esféricas favorecem um bom empacotamento das partículas, que se traduz numa elevada concentração de sólidos no *feedstock* (60-64% da massa específica teórica). No entanto, o *debinding* é favorecido por partículas irregulares, pois minimizam a

probabilidade de perda de forma da peça. Nas partículas irregulares, o grau de empacotamento é inferior comparativamente às esféricas<sup>[1]</sup>.

Na tecnologia PIM, o mais comum é o uso de partículas de dimensões inferiores a 20µm, equiaxiais e esféricas<sup>[2, 11]</sup>. Os processos de produção de pó têm evoluído no sentido de produzir partículas mais pequenas e rugosas.

Por vezes são usados pós com partículas que possuem distribuição bi-modal. Consegue-se, deste modo, um melhor empacotamento, pois as partículas mais pequenas depositam-se nos espaços criados entre as maiores. No final obtêm-se peças com massa específica superior<sup>[2]</sup>. As distribuições de tamanhos mais alargadas também apresentam alguma melhoria neste sentido.

Existe um alargado grupo de metais e cerâmicos que podem ser utilizados em PIM, no entanto, os mais frequentemente utilizados são: aço inoxidável, titânio, ligas de cobre, superligas de níquel e cobalto, alumina, zircónia, sílica, entre outros<sup>[1]</sup>.

### 2.1.2 Sistemas de ligante

O ligante é um elemento crítico no sucesso da tecnologia PIM, com papel fundamental no processo de mistura com o pó<sup>[11]</sup>. Geralmente as formulações de ligante são maioritariamente constituídas por compostos orgânicos, como ceras e polímeros sintéticos, podendo ainda conter outros compostos com o propósito de modificar as propriedades finais<sup>[3]</sup>.

O ligante é o meio que permite o transporte das partículas de pó e é essencial para a retenção da forma no início da sinterização. Este é projectado para ocupar os espaços vazios entre as partículas e efectuar nelas um fino revestimento, para evitar o contacto directo entre as mesmas. O ligante define o sucesso da injeção de pós, porém não influencia a composição final da peça. A escolha do pó vai condicionar o ligante que melhor se adequa para a mistura<sup>[2]</sup>. Normalmente a escolha do ligante recai sobre aqueles que apresentem um comportamento termoplástico<sup>[2]</sup>.

Não há um ligante ideal, no entanto existe um conjunto de propriedades desejáveis em cada uma das etapas do processo. O ligante deve<sup>[1-2, 14]</sup>:

- na mistura:

- Ser capaz de revestir completamente as partículas de pó, permitindo a homogeneização da mistura e o perfeito empacotamento das partículas<sup>[12]</sup>;
- Ter baixa viscosidade e alguma afinidade com o pó para evitar segregação;

- na injeção:

- Fornecer boa fluidez, para o escoamento, e elasticidade para a retenção da forma;

- no *debinding*:

- Ser facilmente removido das peças e, ao ser removido, criar caminho para a remoção dos gases resultantes da degradação dos componentes do ligante;

- na sinterização:

- Ser passível de se remover na totalidade, evitando contaminações da peça final.

Há ainda preferência por ligantes estáveis, não prejudiciais ao ambiente, com cadeias poliméricas curtas, para evitar orientação na direcção do escoamento, e que possam ser removidos rapidamente. Por este motivo, muitos ligantes são formulados à base de ceras, pois um ligante com baixa viscosidade propicia um *feedstock* com baixa viscosidade<sup>[2]</sup>.

A presença de vários componentes no ligante permite que se respeite um maior número dos requisitos apresentados<sup>[15]</sup>. O constituinte presente em maior quantidade no ligante é o responsável por fornecer as propriedades básicas ao *feedstock*, enquanto os restantes introduzem apenas pequenos ajustes. Os dois componentes presentes em maior quantidade são parcialmente miscíveis, o que se deve ao facto de serem distintos ao nível da estrutura química, peso molecular ou temperatura de fusão. Por este motivo, um deles é removido preferencialmente ao outro no *debinding*, o que é favorável na retenção da forma e introduz os espaços vazios necessários à saída dos produtos de degradação, evitando o aparecimento de defeitos<sup>[1-2]</sup>. A remoção do primeiro composto por *debinding* pode ser feita por um processo térmico, catalítico ou de dissolução<sup>[1]</sup>, enquanto o segundo é removido apenas por acção da temperatura.

Os aditivos têm um papel importante no desenvolvimento de ligantes, pois podem melhorar o processamento ou a qualidade das peças<sup>[1]</sup>. A adesão do ligante à superfície das partículas é tão relevante que por vezes se procede à adição de tensoactivos. Outros aditivos frequentemente utilizados são plastificantes e lubrificantes.

Existem diferentes tipologias de sistemas de ligantes consoante são constituídos à base de ceras, de polímeros, de resinas termoendurecíveis ou de géis. Os mais utilizados são os dois primeiros e por isso apresentam-se alguns exemplos na Tabela 1.

**Tabela 1 – Exemplos de sistemas de ligante<sup>[1]</sup>.**

	<b>Componente principal</b> (fracção mássica igual ou superior a 50%)	<b>Componente secundário</b>
<b>À base de cera</b>	Parafina	Polietileno
	Parafina	Polietilenoglicol
	Cera natural	Ácido esteárico
	Cera <i>carnauba</i>	Polietileno
<b>À base de polímeros</b>	Polietileno	Cera
	Polipropileno	Cera microcristalina
	Poliestireno	Óleo vegetal

Existe uma limitação na escolha das substâncias presentes no ligante relacionada com a facilidade de remoção pelo método de *debinding* a utilizar<sup>[3]</sup>.

A reutilização do material, que fica nos canais do molde, só pode ser feita se o ligante não se deteriorar no processo.

### Componente principal

O grupo de polímeros termoplásticos é, do ponto de vista industrial, o mais utilizado como componente principal do sistema de ligante<sup>[1]</sup>. O peso molecular e a temperatura de fusão são propriedades a ter em conta na escolha de um componente. O peso molecular deste pode influenciar propriedades significativas do processo PIM, como por exemplo o peso molecular deste constituinte pode afectar a retenção da forma durante o *debinding*<sup>[13, 16]</sup>.

### Componente secundário

Este componente vai ser responsável por manter a estrutura da peça, durante a remoção do ligante, e pode ter influência na reologia da mistura, bem como nas etapas de injeção e *debinding*. A selecção deste componente é dependente do processo de *debinding* que se pretende utilizar, pois deve remover-se nesta etapa o componente principal mas não o secundário<sup>[2]</sup>. Em ligantes termoplásticos, são frequentemente utilizados o polietileno de alta e baixa densidade, polipropileno, poliestireno e o poli(metacrilato de metilo)<sup>[1]</sup>.

### Aditivos

No processo PIM são frequentemente utilizados aditivos, que podem ter função de lubrificantes, plastificantes ou tensoactivos. Por exemplo, o ácido esteárico e ácido oleico são largamente utilizados em PIM. Estes promovem um melhor contacto entre o pó e o ligante e, experimentalmente, são muito úteis no abaixamento do valor da viscosidade<sup>[2]</sup>.

Os lubrificantes são usados com o objectivo de baixar a viscosidade do ligante, porque a adição do pó vai aumentar muito a sua viscosidade<sup>[1, 17]</sup>. Os plastificantes adicionam-se para tornar os polímeros, presentes no ligante, mais flexíveis. Por sua vez, os tensoactivos são adicionados para alterar as forças de coesão entre as duas fases presentes no *feedstock*, a fase dispersa – o pó – e a fase fluida – o conjunto de polímeros<sup>[1]</sup>.

A Figura 2 retrata o modo como o tensoactivo actua na mistura. Este forma ligações com o pó e com os polímeros, pois tem extremos com grupos funcionais distintos, o que lhe permite melhorar a dispersão do pó<sup>[1]</sup>. Consegue-se, deste modo, uma estabilização do pó e um aumento da homogeneidade da mistura, o que leva a uma melhoria do comportamento reológico desta.

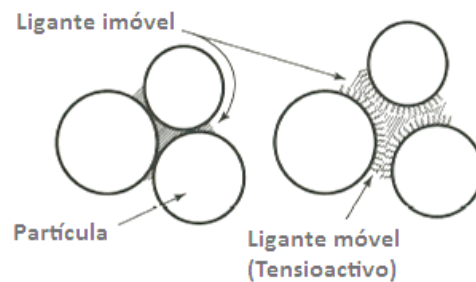


Figura 2 – Modelo explicativo da acção do tensioactivo na mistura do pó e ligante. (Adaptado de German e Bose<sup>[2]</sup>)

### 2.1.3 Preparação de *Feedstock*

A mistura do *feedstock* é um passo decisivo, uma vez que falhas nesta etapa não podem ser corrigidas posteriormente. Deste modo, é importante garantir a homogeneidade do *feedstock*, caso contrário o transporte do pó não é feito de igual modo pela cavidade do molde, surgindo imperfeições e gradiente de massa específica ao longo da peça<sup>[18]</sup>. A variação de massa específica na peça conduz a diferentes taxas de retracção após sinterização e, por isso, as dimensões finais não são as desejadas<sup>[1, 14-15]</sup>.

O objectivo da etapa de mistura dos componentes é a obtenção de um sistema homogéneo. As condições de mistura têm influência na homogeneidade do *feedstock*, sendo que se consideram como mais relevantes a temperatura, o tempo e a acção mecânica<sup>[15, 18]</sup>. Se a temperatura for demasiado elevada, pode ocorrer a degradação do ligante ou separação do pó<sup>[15, 18]</sup>. Os metais necessitam de acentuada acção mecânica para que ocorra o revestimento das partículas de pó com ligante e a destruição dos aglomerados de pó. Este é o motivo para a utilização de uma câmara de mistura com 2 rotores<sup>[3]</sup>. O objectivo é, então, ter o pó perfeitamente disperso no ligante, sem a presença de aglomerados.

A compatibilidade entre o pó e o ligante é um requisito para a aquisição de um estado homogéneo. Falta de afinidade pode levar à separação do pó em relação ao ligante ou aglomeração das partículas de pó, o que significa heterogeneidade do *feedstock*<sup>[2]</sup>. A homogeneidade pode ser avaliada através da massa volúmica, no entanto existem outras formas de o fazer, como a utilização dos reómetros de binário e capilar<sup>[2, 13, 19]</sup>. Quando todos os elementos do *feedstock* estão seleccionados, os desvios da massa volúmica face ao valor teórico (massa específica prevista para a mistura de pó/ligante) indicam que a mistura é inadequada<sup>[2]</sup>.

Neste trabalho, para cada tipo de pó apenas se estuda o efeito da composição do ligante e da concentração de sólidos.

### Concentração de sólidos

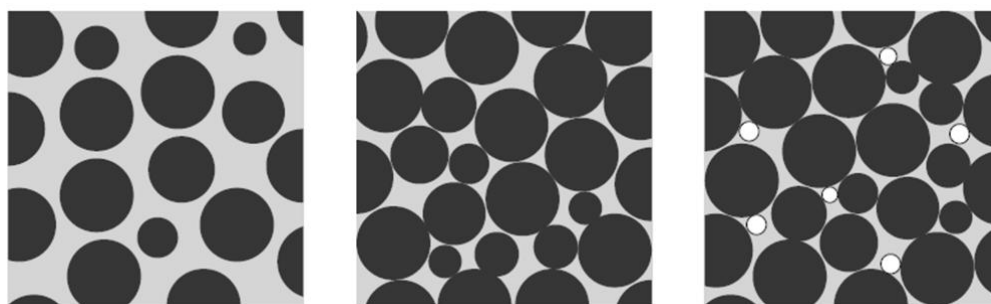
A concentração de sólidos define a proporção de pó na mistura do *feedstock* e é o ponto de partida para a preparação do *feedstock*. É aceite que é essencialmente o pó que influencia esta propriedade, pois o principal factor a ter em conta é o empacotamento das partículas na mistura<sup>[2]</sup>. A fracção de sólidos é expressa pela seguinte equação:

$$\phi = \frac{\frac{w_p}{\rho_p}}{\frac{w_p}{\rho_p} + \frac{w_l}{\rho_l}} \quad 2-1$$

em que  $\rho$  é a massa específica ( $\text{kg/m}^3$ ) e  $w$  a fracção mássica, do pó ou do ligante consoante o índice p ou l, respectivamente.

A concentração crítica de sólidos é a percentagem volumétrica de sólidos para a qual as partículas de pó estão muito próximas entre si e com todos os espaços livres ocupados pela fase fluida. Nestas condições, o pó encontra-se perfeitamente empacotado e assume mobilidade reduzida, como apresentado no modelo da Figura 3 referente à concentração crítica de pó<sup>[1]</sup>. O contacto directo pontual entre partículas favorece a manutenção da forma na etapa de sinterização, em que praticamente não existe ligante<sup>[2]</sup>. Por outro lado, a viscosidade determina se o material é passível de ser injectado e uma maior concentração de sólidos significa maior viscosidade. Tem de haver um compromisso entre estes factores<sup>[1-2, 15]</sup>.

Deve evitar-se o uso de um *feedstock* com uma concentração de pó longe do valor crítico. Se a quantidade de ligante é insuficiente, não há preenchimento de todo o espaço livre e algum ar vai ficar retido, conduzindo a uma viscosidade da mistura elevada<sup>[2]</sup>. Além disso, este ar retido no *feedstock* leva a fissuras na etapa de *debinding*. Se o ligante estiver em excesso existem também problemas associados, uma vez que as partículas de pó estão demasiado afastadas, o que conduz a falta de homogeneidade e a forma da peça pode não ser mantida durante o *debinding*<sup>[1, 15]</sup>. Estas duas situações são também apresentadas na Figura 3.



**Figura 3 – Representação esquemática da disposição das partículas de pó no ligante nas situações de: excesso de ligante, concentração crítica de pó e excesso de pó (da esquerda para a direita)<sup>[1]</sup>.**

A concentração crítica de pó caracteriza o conjunto ligante/pó e permite comparações com outros sistemas. Por este motivo, é sempre apresentada com base volumétrica, anulando o efeito da diferença na massa volúmica dos pós a comparar. É possível determinar a

concentração crítica de sólidos por diferentes métodos. As técnicas mais frequentes recorrem a medições de massa volúmica, do índice de fluidez, do binário da mistura (reómetro de binário) ou acompanhando o valor da viscosidade em função da concentração de pó<sup>[1-2, 15]</sup>.

Experimentalmente a viscosidade tende para infinito quando se atinge a concentração crítica de sólidos, o que torna impossível a injeção nestas condições. Por isso, após ser determinado o valor crítico, a literatura aconselha a utilização de um valor ligeiramente inferior, ou seja o ligante ligeiramente em excesso, para evitar o funcionamento próximo da situação limite. Surge um novo conceito, o de concentração óptima de sólidos, que garante uma viscosidade baixa e adequada para PIM. A literatura aconselha que a concentração óptima é inferior à crítica cerca de 2 a 5 % (vol)<sup>[1-2, 15]</sup>. O ligante em excesso vai desempenhar a função de lubrificante. Com este critério, o processo fica mais flexível às variações na mistura, como por exemplo a pequenas variações na distribuição do tamanho e na forma das partículas<sup>[2]</sup>.

Geralmente a concentração óptima de sólidos nos *feedstock* industriais situa-se entre 45 e 75% (vol), dependendo do material em causa<sup>[2]</sup>. Os cerâmicos são processados com concentrações óptimas de sólidos na gama de 50 a 55%, enquanto os pós de ferro e aço têm valores entre 58 e 62% e os carbonetos de 56%<sup>[1]</sup>.

Para uma mistura com uma determinada concentração de sólidos, um aumento na temperatura tem um efeito de “diminuição” no valor da concentração de sólidos. Isto acontece porque o ligante sofre expansão térmica e faz diminuir, em proporção volumétrica, a quantidade de pó<sup>[2]</sup>. No processo de injeção este efeito é benéfico, pois a diminuição da concentração de sólidos é correspondente a uma diminuição da viscosidade.

### 2.1.4 Injeção

A injeção do *feedstock* no molde é conseguida por aplicação de pressão e aumento da temperatura<sup>[2]</sup>. O material é transportado pela máquina de injeção, apresentada na Figura 4, por um fusão, onde o *feedstock* é aquecido. No bico de injeção, que contacta directamente com o molde, é exercida uma pressão que força o material a encher o molde<sup>[1]</sup>. No molde existe um sistema de arrefecimento, para permitir a solidificação do material e aquisição da forma desejada. Durante o período em que o material arrefece, é necessário continuar a exercer alguma pressão para evitar o retorno de material<sup>[1]</sup>.

O processo de PIM requer caudais de enchimento mais elevados comparativamente ao processo de injeção aplicado para plásticos, o que resulta em elevadas taxas de corte e evita que o material solidifique antes do molde estar completamente preenchido<sup>[1]</sup>.



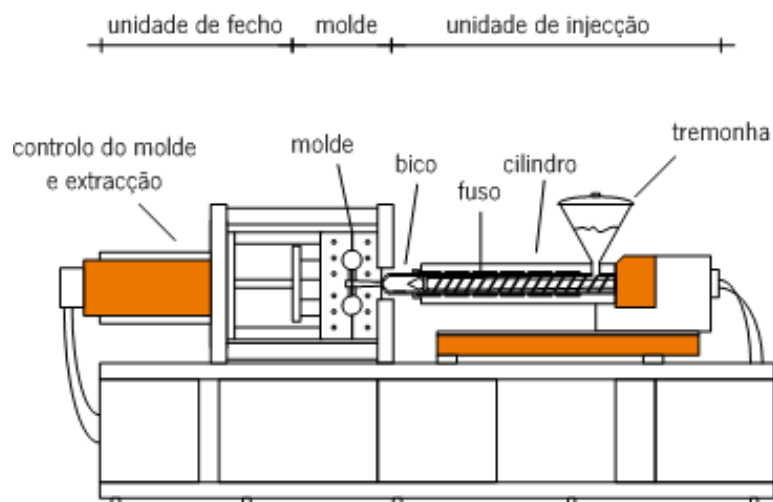


Figura 4 – Esquema ilustrativo da máquina de injeção.

### 2.1.5 Remoção do ligante

No processo PIM, a remoção de ligante da peça final é efectuada após a injeção, quando este já desempenhou a sua função. Se a remoção não for realizada com grande eficácia, as peças podem sofrer quebras, fissuras, distorção ou contaminação<sup>[2]</sup>. A melhor forma de minimizar estes efeitos é a remoção em multi-etapas, que garante uma melhor retenção da forma, a qual é conseguida quando o ligante é multi-componente<sup>[2]</sup>.

Como já foi referido, a extracção do ligante pode ser efectuada por dissolução num solvente, por acção da temperatura ou acção catalítica. O método do solvente é mais rápido que o método térmico<sup>[1]</sup>. Ao introduzir as peças num banho com um solvente, que dissolve selectivamente o composto presente em maior quantidade no ligante, garante-se a remoção de uma parte significativa do ligante. Isto possibilita uma melhor remoção da parte que resta, sem a produção de defeitos, por acção da temperatura na etapa de sinterização. O método do solvente permite que a peça se mantenha rígida, sem alteração química, e há a criação de poros<sup>[20]</sup>. Por outro lado, a utilização de solventes pode ser prejudicial para o ambiente, por isso, sempre que possível, recorre-se à água<sup>[2]</sup>. O uso do solvente introduz uma nova etapa ao processo, uma secagem que antecede a sinterização<sup>[1-2]</sup>.

A Figura 5 mostra que a velocidade de remoção do ligante apresenta um declínio com o tempo. A temperatura do banho é uma propriedade que deve ser otimizada, pois o seu aumento favorece a velocidade de remoção do ligante, porque o solvente penetra mais facilmente nos poros da peça. No entanto, uma temperatura demasiado elevada pode levar ao colapso da peça (desfaz-se por não ter ligante para a suportar)<sup>[2]</sup>. São usados solventes como água, etanol, acetona e a temperatura do solvente é normalmente inferior a 50°C.

Nos últimos anos, grandes melhorias têm sido conseguidas na diminuição do tempo necessário para efectuar esta etapa e, por vezes, esta etapa é incluída como parte inicial da sinterização.

## Estado da Arte

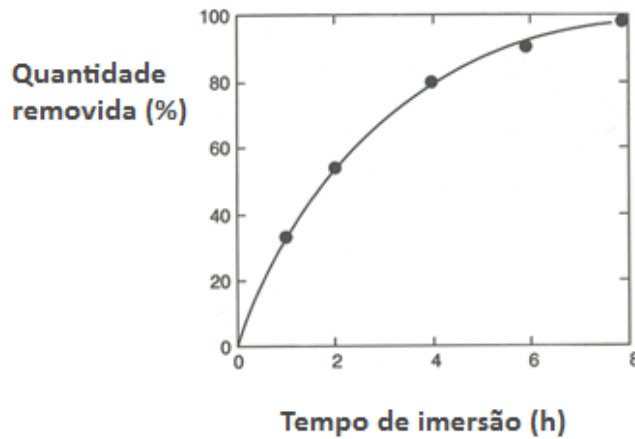


Figura 5 – Remoção do solvente ao longo do tempo, em que o pó é aço e o ligante é constituído por polietilenoglicol. (Adaptado de German e Bose<sup>[2]</sup>)

Um dos problemas que se encontra nesta etapa é o facto de alguns pós serem susceptíveis à oxidação. Pode ser, por isso, necessário efectuar este passo em vácuo ou com um gás que forneça uma atmosfera protectora<sup>[2]</sup>.

### 2.1.6 Sinterização

Antes da sinterização, a peça não tem resistência mecânica, porque o *debinding* enfraquece a estrutura. A sinterização vai fortalecer as ligações e eliminar os poros, o que é acompanhado por uma retracção da peça. No final, obtém-se uma massa compacta, com as partículas num contacto ainda mais próximo que o apresentado na Figura 6. Uma vez que a sinterização liga as partículas de pó, há um aumento da dureza, da resistência mecânica e da resistência à corrosão. A temperatura a que este fenómeno ocorre é apenas dependente do pó que se utiliza. Para o aço o valor típico é de 1250°C e para alumina é de 1600°C<sup>[2]</sup>.

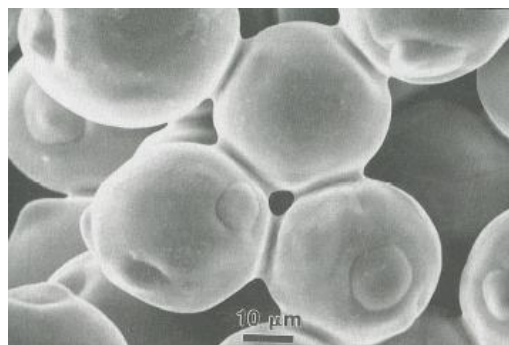


Figura 6 – Ligação entre partículas de pó no início da sinterização. Fotografia obtida por SEM. <sup>[2]</sup>

O perfil de temperaturas deve ser optimizado. Atingir a temperatura a que o pó sinteriza não é suficiente, porque as variações de temperatura para o atingir também vão ter influência nas propriedades do material final<sup>[1-2]</sup>.

A massa específica é uma forma de quantificar a extensão da sinterização. Antes da sinterização, a massa específica da peça consiste em 60 a 70% do valor do pó. Este valor deve-se à porosidade e à presença de resíduos de ligante na peça. No final podem atingir-se valores entre 95 e 100% da massa específica teórica do pó<sup>[2]</sup>.

A retracção é inversamente proporcional à massa específica da peça depois do *debinding*. A sinterização é favorecida por concentrações de sólidos superiores, pois uma massa específica superior minimiza a retracção e torna-a mais uniforme<sup>[2]</sup>. A retracção é quantificada como uma alteração linear da dimensão da peça e é determinada por:

$$R_L = \frac{\Delta L}{L_i} \quad 2-2$$

em que  $\Delta L$  é a variação de tamanho que a peça apresenta (m) e  $L_i$  a dimensão inicial (m). A dimensão segundo a qual se quantifica a retracção linear é dependente da geometria da peça.

## 2.2 Propriedades reológicas do *feedstock*

A caracterização reológica é fundamental para prever o comportamento do *feedstock* quando injectado, permitindo otimizar as condições em que a injeção é realizada<sup>[2, 8-9]</sup>. A pressão, a taxa de corte e a temperatura são variáveis ao longo da máquina de injeção, o que vai introduzir alterações na viscosidade do material. No molde, o *feedstock* passa por canais de dimensão variáveis e é desejável que a pressão e a temperatura aplicadas na injeção permitam um bom preenchimento de toda a cavidade<sup>[21]</sup>.

A viscosidade de corte é a propriedade mais significativa quando se pretende analisar o enchimento do molde, pois traduz a resistência do material ao escoamento quando sujeito a uma determinada tensão<sup>[15]</sup>. A elasticidade também é uma propriedade relevante, apesar de não ser tratada no presente trabalho. O *feedstock* é um fluido viscoelástico por apresentar estas duas características<sup>[2]</sup>. É neste ponto que reside a principal diferença entre injeção de plástico e a tecnologia de PIM: o material apresenta estas duas características, sendo que o comportamento viscoso predomina no momento da injeção e o comportamento elástico predomina no arrefecimento. A elasticidade vai contribuir para que o material retenha a forma desejada<sup>[15]</sup>.

Existem vários equipamentos utilizados na caracterização reológica de materiais utilizados no processo PIM, como é o caso do reómetro capilar, reómetro de pratos paralelos ou de cone e prato<sup>[1]</sup>.

A viscosidade do *feedstock* é influenciada pela taxa de corte a que o material é sujeito, bem como pelas condições de temperatura, pressão, tempo, viscosidade do ligante e concentração de sólidos<sup>[2, 6, 15, 22-23]</sup>. Contudo, só as mais relevantes para este trabalho vão ser abordadas de seguida.

### Efeito da taxa de corte

É desejado que o *feedstock* se comporte como um fluido pseudoplástico, o que significa que a viscosidade varia em função da taxa de corte que lhe é aplicada<sup>[22]</sup>. A tensão de corte corresponde à força aplicada por unidade de área, geralmente expressa em Pascal (Pa). Esta tensão de corte vai provocar no fluido um gradiente de velocidade ou taxa de deformação, que corresponde à taxa de corte ( $s^{-1}$ ). A viscosidade relaciona estas duas grandezas, pois é o resultado do quociente entre elas (Pa.s)<sup>[21]</sup>. Em vários fluidos pseudoplásticos, a variação da tensão de corte com a taxa de corte tem uma relação que pode ser expressa pela seguinte equação, usualmente designada por lei de potência:

$$\tau = k_0 \dot{\gamma}^n \quad 2-3$$

onde  $\tau$  é a tensão de corte (Pa),  $k_0$  é o índice de consistência (Pa.s<sup>n</sup>),  $\dot{\gamma}$  a taxa de corte ( $s^{-1}$ ) e  $n$  o expoente da lei de potência, sendo este uma grandeza adimensional<sup>[24-25]</sup>. A lei de potência pode ser aplicada sempre que as curvas de viscosidade, ou tensão, em função da taxa de corte se tornam rectas ao aplicar escala logarítmica em ambos os eixos<sup>[23]</sup>. O expoente caracteriza o comportamento do fluido quanto à dependência da viscosidade com a taxa de corte:

- Nos fluidos Newtonianos, a viscosidade depende apenas da temperatura e da pressão, sendo  $n=1$ .
- Quando  $n>1$ , o fluido tem um comportamento dilatante, ou seja a sua viscosidade aumenta com a taxa de corte.
- Se  $n<1$ , o fluido tem um comportamento pseudoplástico, como é desejado para o *feedstock*<sup>[22]</sup>.

Para fluidos não Newtonianos, por manipulação matemática da equação 2-3, a viscosidade pode ser dada pelo seguinte modelo<sup>[1, 5, 25]</sup>:

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = k_0 \dot{\gamma}^{n-1} \quad 2-4$$

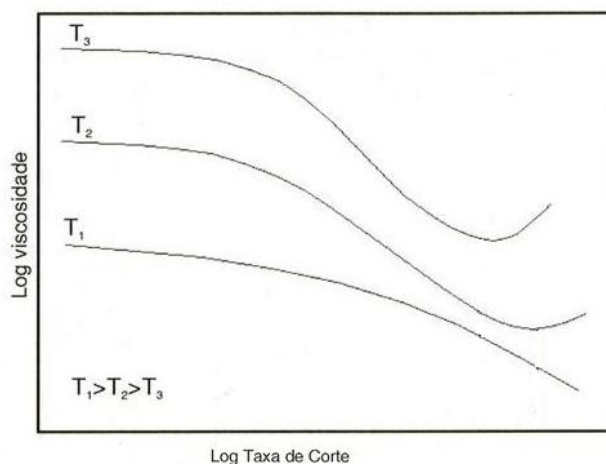
Este modelo é o mais simples e amplamente utilizado para traduzir o comportamento não Newtoniano. É largamente utilizado em procedimentos experimentais e, por norma, conduz a bons resultados, principalmente na gama de taxas de corte entre 1 e  $10^3 s^{-1}$  <sup>[25-26]</sup>.

O expoente da lei de potência é calculado para uma determinada temperatura e gama de taxas de corte, que devem ser sempre indicadas para permitir comparações entre diferentes estudos ou, então, deve provar-se a fraca influência que estes factores têm na determinação desse valor.

A Figura 7 é referente ao comportamento reológico de polímeros e, devido à presença dos mesmos no *feedstock*, espera-se um comportamento da mistura idêntico ao apresentado. O *feedstock* pode apresentar comportamento Newtoniano para baixas taxas de corte e mostrar comportamento pseudoplástico em regime de elevadas taxas de corte. Este comportamento é explicado, por um lado, pela presença de polímeros na composição do ligante e orientação das suas cadeiras moleculares no sentido do escoamento e, por outro lado, pela quebra de

agregados de pó, quando sujeitos a taxas de corte superiores, o que pode traduzir-se num aumento da homogeneidade<sup>[1-2, 27]</sup>. A figura apresenta também a situação em que, pelo efeito da temperatura, o comportamento do *feedstock* se altera para taxas de corte mais elevadas e surge o comportamento dilatante (nas temperaturas  $T_2$  e  $T_3$ ).

O comportamento dilatante pode existir para elevadas taxas de corte, mas é indesejado, pois significa que ocorre um fenómeno de segregação em que o pó e o ligante se separam. Isto está associado a um aumento da heterogeneidade do sistema<sup>[1-2, 18]</sup>.



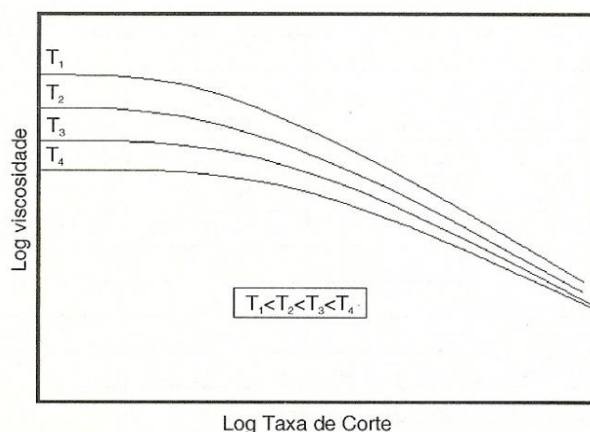
**Figura 7 – Curvas de fluxo a várias temperaturas para um polipropileno<sup>[5]</sup>.**

É geralmente aceite que no processo de injeção, quer de cerâmicos quer de metais, para a gama de  $10^2$  a  $10^3$  s<sup>-1</sup>, o *feedstock* deve ter uma viscosidade inferior a  $10^3$  Pa.s para a temperatura de injeção aplicada<sup>[2, 5, 15, 18, 22, 27-29]</sup>. Este valor depende da pressão da máquina de injeção e do design do molde<sup>[29]</sup>. O ligante é formulado de modo a ter uma baixa viscosidade, o que se consegue recorrendo a ceras e outras moléculas pequenas, para se conseguir que, no conjunto, o *feedstock* tenha a viscosidade desejada. A adição do pó ao ligante pode levar a um aumento da viscosidade na ordem de 10 a  $10^4$  vezes. Se o ligante tiver um comportamento pseudoplástico, há uma maior probabilidade de que o *feedstock* também o seja<sup>[1-2]</sup>.

### Efeito da temperatura

A viscosidade de polímeros fundidos diminui com o aumento da temperatura para um determinado valor de taxa de corte. Para as cadeias poliméricas, o valor da energia de activação do escoamento aumenta com o grau de ramificação das cadeias e da rigidez das mesmas, o que significa que o escoamento fica dificultado<sup>[5]</sup>.

A Figura 8 apresenta, de uma forma genérica, a dependência da viscosidade em função da taxa de corte e da temperatura de polímeros termoplásticos. Pela análise da figura deduz-se que o efeito da temperatura é mais acentuado para baixos valores de taxa de corte e que o seu impacto vai sendo menos acentuado com o aumento da taxa de corte. Com o aumento da temperatura, os polímeros experimentam uma expansão, ou seja, há existência de maior volume livre entre moléculas, o que se traduz numa diminuição do atrito e, conseqüentemente, da viscosidade<sup>[5]</sup>. Este aumento da temperatura também é sinónimo de um aumento da gama de taxas de corte em que se verifica o comportamento Newtoniano<sup>[5]</sup>.



**Figura 8 - Dependência da viscosidade de polímeros termoplásticos com a temperatura e taxa de corte<sup>[5]</sup>.**

Da mesma forma que os polímeros experimentam uma diminuição da viscosidade com o aumento da temperatura, é esperado que isso aconteça nos *feedstocks*<sup>[2, 22]</sup>. A determinação da variação da viscosidade com a temperatura é um pouco mais complexa para o *feedstock* devido à presença de vários polímeros com diferentes temperaturas de fusão e ainda considerando que a expansão térmica do pó e do ligante são relativamente diferentes<sup>[1]</sup>. Isto pode significar que alguns polímeros se encontram fundidos e outros semi-sólidos.

A dependência da viscosidade em relação à temperatura pode ser aproximada pela equação de Arrhenius<sup>[24, 27, 30]</sup>:

$$\eta = \eta_0 e^{\left(\frac{E_a}{RT}\right)} \quad 2-5$$

em que  $\eta_0$  é a viscosidade à temperatura de referência (Pa.s),  $E_a$  é a energia de activação do escoamento (J/mol),  $R$  é a constante dos gases perfeitos (8,314 J/mol.K) e  $T$  a temperatura (K)<sup>[2, 24, 31-32]</sup>. A energia de activação do escoamento está numa gama adequada à injeção quando se situa entre 14 e 18 kJ/mol<sup>[33]</sup>, no entanto este parâmetro é mais utilizado como meio de comparação entre *feedstock* do que para conclusões absolutas<sup>[27, 34]</sup>. A determinação deste parâmetro é feita apenas para uma taxa de corte, ou seja, é sempre necessário referir para que condições o cálculo foi efectuado, permitindo comparações com outros resultados experimentais.

A energia de activação do escoamento é um indicador da sensibilidade da viscosidade do *feedstock* face a variações de temperatura. Este valor é dependente das composições do ligante e do pó<sup>[30]</sup>. Para um bom preenchimento do molde interessa que a variação da viscosidade com variações da temperatura seja reduzida, pois industrialmente torna-se impraticável conseguir-se fazer um controlo apertado da temperatura nos pontos fulcrais da máquina de injeção (molde, ponta de injeção, fuso). Deste modo, evita-se que pequenas variações de temperatura tenham efeitos acentuados na reologia do *feedstock*<sup>[24]</sup>. Os problemas que podem surgir associados à elevada sensibilidade da viscosidade relativamente à temperatura são a adesão do material ao molde e fenómenos de retracção não uniformes<sup>[1, 14]</sup>. A energia de activação do escoamento é geralmente superior para o ligante relativamente ao valor do *feedstock*<sup>[35]</sup>.

### Coefficiente de moldabilidade

O coeficiente de moldabilidade, também designado por índice reológico, permite englobar os efeitos da temperatura e taxa de corte na viscosidade num só parâmetro. Permite comparar mais facilmente a eficiência de diferentes *feedstocks* para a injeção<sup>[30]</sup>. Esta grandeza é definida como<sup>[24, 30, 32, 35-37]</sup>:

$$\alpha_{STV} = \frac{1}{\eta'_{0}} \frac{\left| \frac{\partial \ln \eta}{\partial \ln \dot{\gamma}} \right|}{\frac{\partial \ln \eta}{\partial (1/T)}} \quad 2-6$$

onde  $\alpha_{STV}$  é o coeficiente de moldabilidade ( $m^2/(N.s.K)$ ) e  $\eta'_{0}$  é a viscosidade em condições de referência (Pa.s)<sup>[24, 30, 32, 38]</sup>. Por manipulação matemática, usando a lei da potência para a relação da viscosidade com a taxa de corte, a expressão anterior toma a seguinte forma:

$$\alpha_{STV} = \frac{1}{\eta'_{0}} \frac{|n-1|}{\frac{E_a}{R}} \quad 2-7$$

Os índices S, T e V representam o facto de o coeficiente de moldabilidade englobar a dependência da viscosidade com a taxa de corte e a temperatura. Um *feedstock* tem boas propriedades para injeção se tiver um elevado valor de coeficiente de moldabilidade<sup>[37]</sup>.

### 2.3 Interações entre os componentes do *feedstock*

A mistura do pó com o ligante, ou seja, a dispersão das partículas de pó no ligante depende da interacção pó/ligante<sup>[14]</sup>. A dispersão requer, primeiro, o revestimento superficial, seguido de separação e estabilização das partículas de pó<sup>[1, 39]</sup>. Ao efectuar o revestimento externo da partícula, o ligante absorve a humidade desta, remove o ar retido na sua superfície e penetra nos aglomerados de pó. Deste modo, ficam reunidas as condições para se verificar a dispersão das partículas<sup>[14, 39]</sup>. Por vezes o revestimento das partículas de pó pelo ligante é dificultado pela falta de compatibilidade que existe entre os dois<sup>[39]</sup>.

Desenvolveram-se métodos de quantificar a adesão de partículas no seio de uma fase dispersa, seja esta à base de polímeros ou ceras:

1. Um dos métodos quantifica a penetração do auxiliar de processo (ligante) através de uma coluna de pó. A rapidez com que o ligante penetra na coluna de pó depende das propriedades de superfície do pó e do ligante. Quanto maior a tensão de adesão, mais rapidamente se consegue a dispersão do pó na mistura<sup>[14, 24]</sup>.
2. Outro método consiste na medição do ângulo de contacto que uma gota de ligante, já formulado, forma quando cai sobre uma placa plana do mesmo material que o pó<sup>[39-40]</sup>.

O ângulo de contacto pode ser usado, por exemplo, para avaliar o efeito da adição de ácido esteárico na mistura, onde se constata que o ácido fortalece as ligações entre o ligante e o pó e melhora a concentração de sólidos, contribuindo para uma boa dispersão<sup>[24]</sup>. Esta melhoria é traduzida no abaixamento do valor do ângulo de contacto<sup>[24, 40]</sup>.

Adicionalmente, a medição do ângulo de contacto pode ser útil para uma selecção prévia da base ligante, fornecendo uma estimativa da capacidade que determinado componente tem para molhar e revestir as partículas<sup>[14]</sup>. Se um componente tem reduzida afinidade com o pó não convém que este seja o componente principal do ligante<sup>[40]</sup>.



### 3. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA

#### 3.1 Materiais

A tecnologia PIM tem como matérias-primas de base o pó e o ligante, sendo estes constituintes misturados de forma homogênea e injectados. Após injeção, é removido o ligante, na etapa de *debinding*, e densificada a peça final, por sinterização.

A Tabela 2 reúne os *feedstocks* estudados neste trabalho, especificando os tipos de pós e os ligantes usados na formulação destes, bem como o capítulo desta dissertação onde se apresentam os dados experimentais e os resultados para cada tipo de *feedstock*. Os ligantes L são resultado da mistura de vários constituintes e foram formulados no presente trabalho.

Tabela 2 – Resumo das formulações de *feedstocks* estudadas.

	Tipos de pós		
	Aço Inoxidável	Óxido de Zircónio	Carboneto de Tungsténio
<b>Ligantes formulados</b>			
L 1	X		
L 2	X		
L 3	X		X
<b>Ligantes comerciais</b>			
Embemold C		X	
Siliplast HE			X
<b>Feedstocks comerciais</b>			
Catamold	X		
	<b>Capítulo 4</b>	<b>Capítulo 5</b>	<b>Capítulo 6</b>

#### 3.2 Caracterização de *feedstocks*

##### 3.2.1 Reometria de binário

O reómetro de binário é muito utilizado para estudar o comportamento de polímeros, pois este é dependente da taxa de corte a que o material está sujeito. Neste equipamento não é possível escolher uma taxa de corte fixa, no entanto é aplicada uma gama de taxas de corte como consequência do movimento giratório dos dois rotores. Assim, permite otimizar misturas de pó/ligante com base na resistência ao movimento dos rotores giratórios<sup>[15, 41]</sup>.

O trabalho necessário para misturar os componentes é uma medida da homogeneidade da mistura, sendo este esforço quantificado pelo binário medido no equipamento<sup>[14-15, 18, 42]</sup>. Deste modo, um valor inferior de binário indica uma mistura mais homogênea<sup>[14-15, 18]</sup>. É, ainda, relatada uma forma de quantificar a homogeneidade, avaliando o quociente entre o desvio padrão e a média dos valores de binário medido durante o processo de mistura<sup>[14]</sup>.

O equipamento utilizado, neste trabalho, é um Plastograph EC, da Brabender, ilustrado na Figura 9. É constituído por uma câmara onde ocorre a mistura, equipada com controlo de temperatura, e com dois rotores. Os rotores usados apresentam geometria em Z, têm movimentos giratórios de sentidos opostos e a sua velocidade de rotação é diferente<sup>[1]</sup>. À medida que os componentes vão sendo misturados, é registada a força necessária para os rotores rodarem à velocidade definida para o ensaio. Com o aumento da concentração de sólidos, a viscosidade aumenta e aumenta também a força necessária para efectuar a mistura.



**Figura 9 – Equipamento de reometria de binário utilizado: Plastograph da Brabender.**

Na preparação do *feedstock*, a adição de pó é sempre gradual, como apresentado na Figura 10<sup>[1, 15]</sup>. Quando o estado estacionário é alcançado, com o valor do binário constante ao longo do tempo, assume-se que o *feedstock* se apresenta num estado homogéneo. De preferência, o valor final do binário de mistura deve ser baixo, pois indica melhor mistura e menor viscosidade<sup>[5, 15]</sup>. O período de tempo necessário para se atingir este estado é relevante, pois a nível industrial a acção mecânica pode ter uma eficiência inferior, aumentando ainda mais o tempo da operação. Sabe-se que o tempo de mistura para alcançar homogeneidade é superior quando os pós são muito finos ou com geometrias mais complexas<sup>[2]</sup>.

Os resultados dos ensaios de mistura são relativos, uma vez que a geometria dos rotores, o volume da câmara e geometria, o volume de mistura, bem como o controlo da temperatura são bastante variáveis para os equipamentos existentes no mercado<sup>[23]</sup>. Isto significa que apenas são possíveis comparações de resultados de ensaios efectuados no mesmo equipamento e com procedimento experimental semelhante. Mesmo sem possibilidade de comparações com outros estudos, consegue-se adquirir informação relacionada com a produção de calor, consequência da mistura, e com o estado de homogeneidade da mistura.

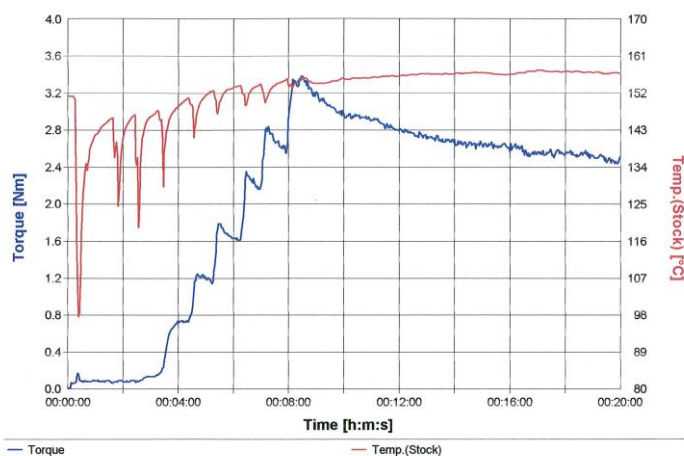


Figura 10 – Preparação do *feedstock* no Plastograph, por adição sucessiva de porções de pó.

### Determinação da concentração crítica

O reómetro de binário, além de permitir a preparação do *feedstock*, pode fornecer informação sobre o estado em que a mistura se encontra ao longo do processo. Por isso, pode ser também usado para a determinação da concentração crítica de sólidos, preparando várias formulações que diferem na concentração de sólidos e, posteriormente, comparando os valores de binário que se atingem no estado estacionário da mistura<sup>[42]</sup>. Ao valor da concentração crítica de sólidos está associado um aumento brusco do valor do binário e um aumento da instabilidade. Apesar de estas situações serem facilmente detectadas, é útil estabelecer o critério para tornar a escolha menos subjectiva. Este comportamento é exemplificado na Figura 11, que apresenta a média dos valores de binário, obtidos nos últimos 5 minutos de mistura, e respectiva flutuação (desvio padrão) de binário para diferentes concentrações de sólidos. A concentração crítica de sólidos equivale ao valor imediatamente anterior à subida acentuada da flutuação. O aumento da instabilidade do binário nos últimos minutos é quantificado pelo desvio padrão.

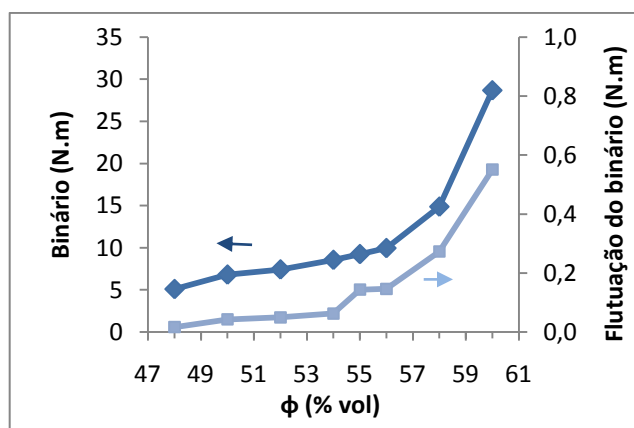


Figura 11 – Análise do binário de mistura e sua flutuação para diferentes concentrações de sólidos para o *feedstock* de carboneto de tungsténio com L3.

### 3.2.2 Reologia capilar

No processo de injeção, o material é sujeito a taxas de corte na gama de 100 a 10 000  $s^{-1}$  [1-2, 15]. Estas taxas são variáveis porque as condições são muito diferentes no fuso da máquina de injeção, na ponta de injeção e nos diferentes canais do molde. A pressão é variável em consequência da variação da secção perpendicular ao escoamento e das taxas de corte aplicadas. A temperatura é variável para permitir que o material seja injectável na primeira fase, usando temperaturas mais elevadas, e, posteriormente, se possa soltar da parede do molde, através de arrefecimento<sup>[2]</sup>.

O reómetro capilar consiste num equipamento que permite determinar a viscosidade em função da taxa de corte, determinando o tipo de escoamento que caracteriza o fluido, e tirar conclusões relativamente à homogeneidade e estabilidade da mistura de pó e ligante<sup>[15, 32, 34, 41]</sup>. É geralmente aceite como uma medida directa da moldabilidade da mistura<sup>[14]</sup>. Para determinar se o *feedstock* apresenta boa homogeneidade, ou seja, se a viscosidade é estável, basta medir a viscosidade para as mesmas condições ao longo do tempo. Alguns autores definem este estudo como estabilidade da mistura<sup>[2, 32, 37]</sup>.

Este equipamento é muito escolhido, uma vez que a sua utilização é simples, permite taxas de corte de gama média a elevada, permitindo uma boa aproximação aos processos industriais, e, por fim, ao induzir pressão sobre o material, evita-se a possibilidade deste evaporar<sup>[5, 15]</sup>. A principal desvantagem deste equipamento prende-se com a necessidade de aplicar correcções aos valores obtidos. Neste trabalho, este equipamento foi escolhido pelas vantagens que apresenta e, ainda, por ser o único que se assemelha às condições de injeção, pois aplica taxas de corte dentro da gama utilizada na injeção<sup>[2, 15, 42]</sup>.

Neste trabalho utilizou-se um reómetro Thermo Haake Rheoflizer HT, ilustrado na Figura 12. Trata-se de um reómetro de alta pressão e de capilar simples, pois faz as medições para apenas um capilar por ensaio. Existem capilares com geometrias distintas e comprimentos variáveis, mas neste trabalho apenas se utilizaram capilares circulares. Na Figura 13 é apresentada um esquema do equipamento descrito anteriormente, para maior compreensão do seu funcionamento.

No equipamento referido, o material é forçado a passar por um capilar por acção de uma pressão exercida por um pistão. Cada taxa de corte seleccionada corresponde a uma velocidade de descida do pistão. Esta velocidade é mantida constante, pela máquina, até se atingir estado estacionário e, nessa altura, determina-se a variação de pressão entre as duas extremidades do capilar. A variação de pressão é matematicamente convertida numa viscosidade. Para obter uma curva de fluxo é necessário efectuar a medição da variação de pressão para várias velocidades de descida do pistão<sup>[5, 37]</sup>. Como indicado na Figura 14, cada patamar de pressão equivale a uma taxa de corte, em que se espera que a pressão estabilize.

## Técnicas de Caracterização Reológica



Figura 12 – Reómetro capilar Thermo Haake Rheoflizer HT.

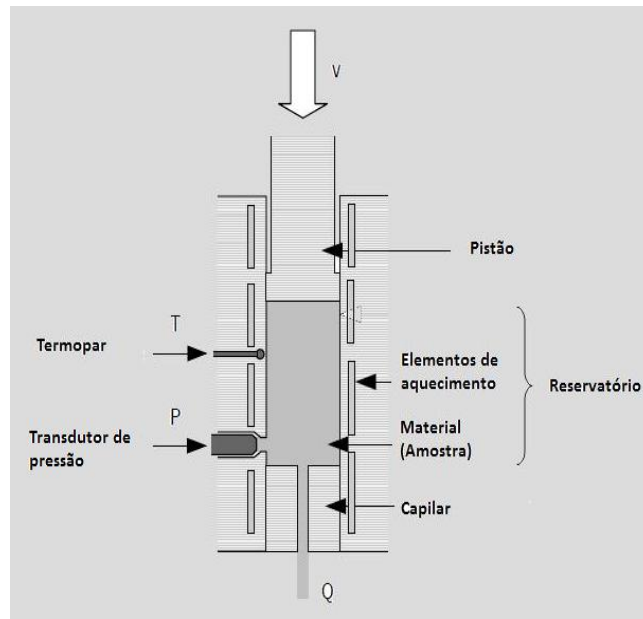


Figura 13 – Representação esquemática de um reómetro capilar. (Adaptado de Jorge [1])

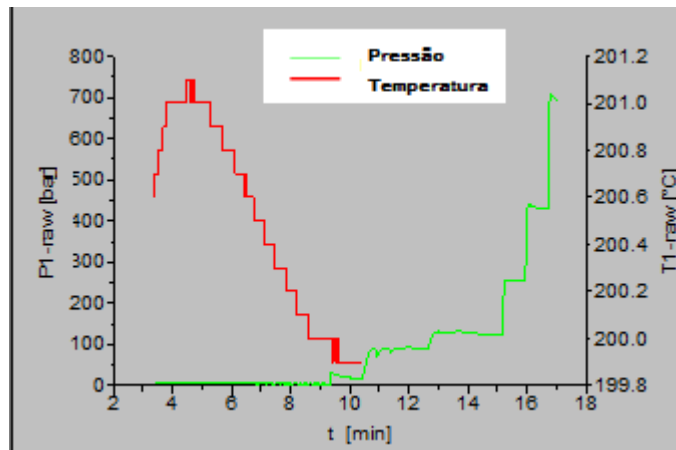


Figura 14 – Medições de pressão e temperatura ao longo do tempo num ensaio de reometria capilar.

A taxa de corte escolhida tem um valor correspondente de caudal de fluido, o qual é estabelecido pela descida do pistão a uma velocidade constante. A seguinte equação relaciona a taxa de corte aparente (ou Newtoniana) com o caudal <sup>[5, 23]</sup>:

$$\dot{\gamma}_a = \frac{4Q}{\pi r^3} \quad 3-1$$

onde  $\dot{\gamma}_a$  é a taxa de corte aparente ( $s^{-1}$ ),  $Q$  é o caudal volumétrico ( $m^3/s$ ) e  $r$  é o raio do capilar (m). A tensão de corte aparente ( $\tau_a$ ) pode ser definida pela seguinte expressão:

$$\tau_a = \frac{r \Delta P_{tot}}{2L} \quad 3-2$$

em que  $\Delta P_{tot}$  é a perda de pressão quantificada pelo equipamento (Pa) e  $L$  é o comprimento do capilar (m).

O fluxo de material que é extrudido está relacionado com o raio do capilar, e pode ser determinado por:

$$Q = \int_0^R 2 \cdot \pi \cdot r \cdot v_r \cdot dr \quad 3-3$$

em que  $v_r$  é a velocidade de escoamento radial (m/s) e é dependente do raio do capilar<sup>[23]</sup>.

Por se tratar de um reómetro com capilar circular, conseguem-se taxas de corte acima de  $1000 \text{ s}^{-1}$ , que não são conseguidas em reómetros do tipo fenda.

### Correcção de Bagley

A queda de pressão no capilar é obtida pelo valor medido no transdutor do reómetro subtraindo-lhe o valor da pressão atmosférica, pois é essa a condição que se verifica à saída do capilar. No entanto, devido à localização do transdutor de pressão (ver na Figura 15), o valor de pressão medido inclui uma parcela referente à queda de pressão do estreitamento de secção do reservatório para o capilar<sup>[23]</sup>. Esta, portanto, apresentada a justificação para a aplicação da correcção, sendo esta necessária apenas para capilares circulares<sup>[23]</sup>.

A Figura 15 apresenta as parcelas de queda de pressão presentes no escoamento de um fluido no interior do reómetro capilar. A variação de pressão medida ( $\Delta P_{tot}$ ) é a soma das contribuições dos fenómenos de entrada no capilar ( $\Delta P_{ent}$ ), de escoamento no capilar ( $\Delta P_{cap}$ ) e de saída do capilar ( $\Delta P_{ext}$ ). A parcela  $\Delta P_{ent}$  contempla o fenómeno de contracção do material para entrar no capilar, onde se verifica um estreitamento do diâmetro disponível para o fluxo de material<sup>[43]</sup>.

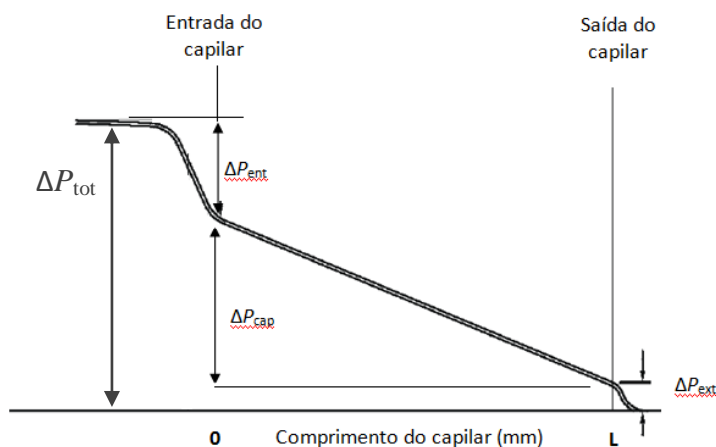


Figura 15 – Queda de pressão nas diferentes zonas do reómetro capilar.

Segundo este método, utilizando diferentes capilares com o mesmo diâmetro mas diferentes razões entre o comprimento e o diâmetro ( $L/D$ ), consegue-se estimar o valor de variação de pressão relativa à entrada no capilar ( $\Delta P_{\text{ent}}$ ). Para tal, assume-se que a queda de pressão à entrada é a mesma independentemente do comprimento do capilar<sup>[5, 43]</sup>. A queda de pressão referente ao capilar de comprimento  $L$  é determinada pela expressão:

$$\Delta P_{\text{cap}} = \Delta P_{\text{tot}} - \Delta P_{\text{ent}} - \Delta P_{\text{ext}} \quad 3-4$$

em que  $\Delta P_{\text{ext}}$  é desprezado. A queda de pressão relativa à saída do capilar está relacionada com o rearranjo do perfil de velocidades e, geralmente, é desprezada por a sua contribuição ser pouco significativa face à queda de pressão no capilar<sup>[5]</sup>.

A queda de pressão resultante da entrada no capilar é determinada representando graficamente a variação de pressão total em função de  $L/D$  (vários capilares), para uma determinada taxa de corte. O seu valor é igual ao valor de pressão correspondente a  $L/D$  nulo, ou seja, equivale ao valor da ordenada na origem do gráfico apresentado na Figura 16<sup>[23, 43]</sup>. Obtém-se então, para cada taxa de corte, um valor de queda de pressão resultante da entrada no capilar ( $\Delta P_{\text{ent}}$ ), que é utilizado para a determinação de  $\Delta P_{\text{cap}}$ .

O recurso à correcção de Bagley permite então determinar a tensão de corte real na parede do capilar. Ao utilizar os valores de pressão corrigidos obtém-se novos valores de tensão de corte<sup>[5, 23]</sup>, pois a equação 3-2 muda para a seguinte forma:

$$\tau_r = \frac{r \Delta P_{\text{cap}}}{2L} \quad 3-5$$

em que  $\Delta P$  é a variação de pressão (Pa),  $r$  e  $L$  são, respectivamente, o raio e o comprimento do capilar (m). Este valor é a tensão de corte junto à parede do capilar, onde o seu valor é máximo.

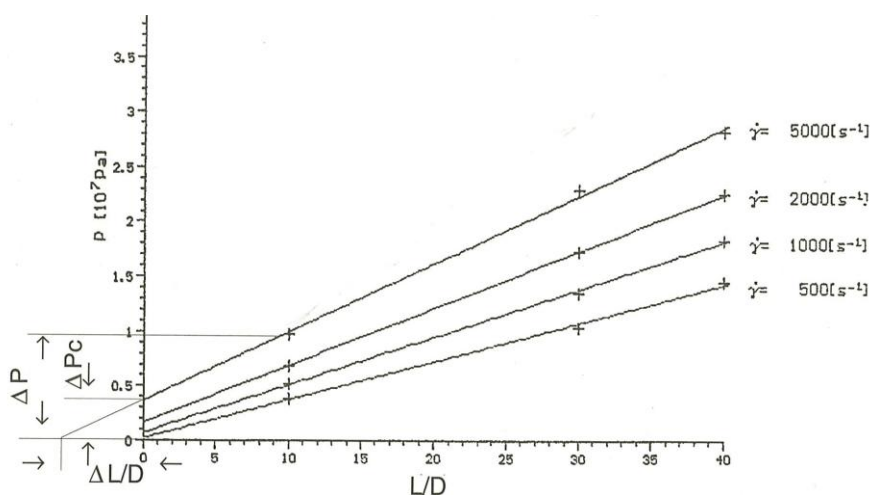


Figura 16 – Representação do método de Bagley, usado na determinação da perda de pressão associada à entrada no capilar para diferentes taxas de corte<sup>[23]</sup>.

A correcção de Bagley pode ser desprezada quando se recorre a capilares demasiado compridos em que  $L/D > 60$ <sup>[5]</sup>. Estes têm uma variação de pressão no capilar superior, como se verifica na Figura 16, e, assim, a queda de pressão associada à entrada no capilar torna-se menos significativa face à variação de pressão do capilar<sup>[43]</sup>. Em muitos artigos pode encontrar-se um novo limite de  $L/D > 30$ , ou até mesmo  $L/D > 20$ , em que se considera que nesta gama se pode desprezar a perda de pressão associada à entrada no capilar<sup>[6, 14, 23, 44-45]</sup>.

### Correcção de Rabinowitsch

O valor da taxa de corte dado pelo equipamento é determinado como se de um fluido Newtoniano se tratasse. Por este motivo, o valor da taxa de corte real tem de ser determinado aplicando a correcção de Rabinowitsch<sup>[23]</sup>. Esta correcção considera a geometria do capilar circular e o facto de o perfil de velocidades não formar uma parábola perfeita, como acontece para fluidos Newtonianos. A correcção traduz o desvio em relação ao comportamento Newtoniano, como se pode perceber pela interpretação da Figura 17. Como geralmente tanto o ligante como o *feedstock* mostram comportamento pseudoplástico, a viscosidade tende a obedecer à lei de potência<sup>[30, 46]</sup>.

A correcção de Rabinowitsch é aplicada tanto para capilares circulares como rectangulares (reómetro de fenda). Esta correcção também é aplicada para reómetros de prato paralelo, mesmo que o fluido seja Newtoniano.

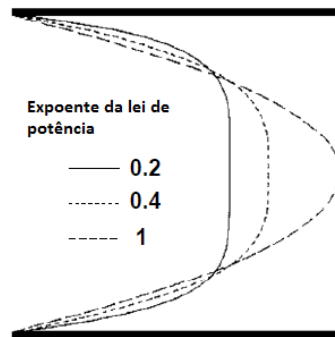


Figura 17 – Alteração no perfil de velocidades de escoamento como consequência do desvio em relação ao comportamento Newtoniano (Adaptado de Andújar<sup>[44]</sup>).

A viscosidade é determinada experimentalmente pela combinação das equações 3-1 e 3-5, obtendo-se assim a seguinte equação, denominada por equação de Hagen-Poiseulle<sup>[1, 23]</sup>:

$$\eta = \frac{\tau_r}{\dot{\gamma}_a} = \frac{\pi r^4}{8L} \frac{\Delta P_{\text{cap}}}{Q} \quad 3-6$$

Ao aplicar esta equação assume-se escoamento laminar e perfis de velocidade perfeitamente desenvolvidos. Esta expressão tem de ser corrigida para traduzir a relação verificada entre a pressão aplicada e o caudal de material extrudido pelo capilar, de modo a traduzir um comportamento do tipo não Newtoniano<sup>[23]</sup>. Deste modo, a equação 3-1 quando



## Técnicas de Caracterização Reológica

combinada com a 3-3 e com a lei de potência (equação 2-3) e sujeita a um tratamento matemático, obtém-se a seguinte equação<sup>[1, 5, 23, 34]</sup>:

$$\dot{\gamma}_r = \frac{3n+1}{4n} \dot{\gamma}_a \quad 3-7$$

em que  $\dot{\gamma}_r$  corresponde à taxa de corte real ( $s^{-1}$ ) e  $n$  é o expoente da lei de potência. Sabendo que o material é pseudoplástico ( $n < 1$ ), conclui-se que a taxa de corte real é maior do que a aparente.

Esta correcção é aplicada quando o fluido tem um comportamento que obedece à lei de potência e o valor da taxa de corte real é o equivalente ao valor máximo que esta variável tem no capilar e que corresponde à parede do capilar. Pode agora alterar-se a equação da tensão de corte em função da taxa de corte, que vai permitir, na prática, o cálculo do expoente da lei de potência e do índice de consistência, por substituição da equação 3-7 em 2-3:

$$\tau_r = k_0 \left( \frac{3n+1}{4n} \right)^n \dot{\gamma}_a^n \quad 3-8$$

Esta expressão pode ser linearizada, através da função logarítmica (equação 3-9), e permite determinar o expoente pelo declive da recta e o índice de consistência pela ordenada na origem<sup>[1, 6, 23, 27]</sup>. Nesta expressão apenas está implícita a correcção de Rabinowitsch, mas caso se aplique correcção de Bagley, o valor da tensão de corte que se introduz ao fazer a regressão linear já deve ser o valor corrigido.

$$\log \tau = \log \left( k_0 \left( \frac{3n+1}{4n} \right)^n \right) + n \log \dot{\gamma} \quad 3-9$$

Depois de determinado o valor do expoente da lei de potência é possível avaliar quão significativa é a variação do comportamento reológico face a um fluido Newtoniano. Por isso, logicamente, quanto menor o valor deste parâmetro, maior é a sensibilidade da viscosidade a alterações na taxa de corte. Assim, são preferíveis os *feedstocks* caracterizados por valores reduzidos (comportamento mais pseudoplástico), pois possibilitam a injeção de peças mais delicadas e complexas<sup>[47]</sup>.

O valor do expoente já foi vastamente estudado e sabe-se que o *feedstock* tem um valor inferior comparativamente com o ligante, o que é um indício de escoamento uniforme no capilar durante as medições<sup>[35]</sup>. É referido que o expoente pode variar com a concentração de sólidos e com a temperatura<sup>[30, 37, 48]</sup>.

Por sua vez, a viscosidade real (ou corrigida) é determinada pelo quociente entre a tensão da parede e a taxa de corte da parede (valores corrigidos):

$$\eta_r = \frac{\tau_r}{\dot{\gamma}_r} \quad 3-10$$

em que  $\eta_r$  é a viscosidade real (Pa.s)<sup>[45]</sup>. Esta expressão, juntamente com a equação 3-7 e 3-8, pode ser manipulada de modo a obter a seguinte expressão:

$$\eta_r = k_0 \dot{\gamma}_r^{(n-1)} = k_0 \left( \frac{3n+1}{4n} \right)^{(n-1)} \dot{\gamma}_a^{(n-1)} \quad 3-11$$

Esta expressão é uma alternativa à equação 3.8 para determinar os parâmetros relativos à dependência da viscosidade em relação à taxa de corte.

Não existe grande consenso em relação às taxas de corte para as quais se devem apresentar os parâmetros reológicos do *feedstock*. É apenas feita referência ao facto de se usar determinada taxa de corte e que esta se deve encontrar na gama dos valores frequentes de injeção. Deste modo, torna-se um pouco complicada a comparação entre valores de diferentes referências. Alguns dos valores comuns usados são 100, 300 e 1000 s<sup>-1</sup> [27, 46].

Em relação aos parâmetros reológicos que traduzem a variação da viscosidade em função da temperatura, apresentados na equação 2-5, a energia de activação do escoamento e a viscosidade de referência são calculadas a partir da representação gráfica da viscosidade em função do inverso da temperatura, para uma taxa de corte fixa. Para o tratamento dos dados, apenas é necessário recorrer à função logarítmica de base  $e$  (número de Euler) e obtém-se a seguinte expressão<sup>[1, 6, 27, 34]</sup>:

$$\ln \eta = \ln \eta_0 + \left( \frac{E_a}{R} \right) \frac{1}{T} \quad 3-12$$

Os valores elevados de energia de activação revelam uma elevada dependência da viscosidade com a temperatura. Geralmente estes estão associados a *feedstocks* não adequados à injeção, pois um controlo muito apertado da temperatura não é viável e surgem defeitos nas peças em consequência de pequenas variações na temperatura<sup>[15, 30]</sup>.

### 3.2.3 Energia Livre de Superfície

A energia de superfície está associada a sólidos e é determinada de forma indirecta por quantificação da interacção desta superfície com solventes. Está, portanto, associada à capacidade do solvente em molhar a superfície em causa (*wettability*). Recorrendo a vários solventes, com tensões de superfície bem conhecidas, é possível determinar distintamente a fracção relativa às componentes polar e dispersiva da energia de superfície de um sólido.

Para a determinação da energia livre de superfície recorre-se à medição dos ângulos de contacto entre o sólido e os referidos solventes. O método de Owens, Wendt, Rabel and Kaelble<sup>[49]</sup> é aplicado para cada sólido, servindo-se do valor médio de ângulo de contacto que se obteve para cada solvente, e para tal basta proceder à regressão linear de:

$$\frac{1+\cos \theta}{2} \frac{\delta_L}{\sqrt{\delta_L^d}} = \sqrt{\delta_s^p} \cdot \sqrt{\frac{\delta_L^p}{\delta_L^d}} + \sqrt{\delta_s^d} \quad 3-13$$

onde  $\theta$  é o ângulo de contacto médio,  $\delta$  é a tensão de superfície, que corresponde ao líquido quando tem índice inferior L e quando relativa ao sólido tem índice S. Tem ainda índice superior p ou d, para discriminar se é referente à componente polar ou dispersiva, respectivamente. Ao proceder à regressão, o declive desta recta permite determinar a componente polar e, por sua vez, com a ordenada na origem encontra-se a componente dispersiva.

## Técnicas de Caracterização Reológica

A existência destas duas componentes prende-se com o tipo de ligações que se conseguem formar entre a superfície do sólido e o líquido. A componente polar é definida como a soma das interações polares, por pontes de hidrogénio, indutivas e ácido-base<sup>[49]</sup>.

O conhecimento das componentes polar e dispersiva da energia de superfície do sólido permite prever de que forma o sólido é molhado por líquidos, o que, a um nível mais detalhado, traduz as interações que existem entre os dois na interface formada. Como as partículas de metal são insolúveis na mistura, a compatibilidade da mistura vai depender da capacidade que a matriz polimérica tem de manter as partículas de pó dispersas. A aglomeração de partículas é essencialmente influenciada pelas energias de superfície de cada componente, área de superfície e tamanho das partículas de pó<sup>[14]</sup>.



## 4. FORMULAÇÕES DE LIGANTE PARA *FEEDSTOCKS* DE AÇO INOXIDÁVEL

Este capítulo reúne toda a informação sobre as formulações de *feedstocks* contendo aço inoxidável. É constituído essencialmente pelo procedimento experimental e pela apresentação dos resultados, procurando estudar a adequabilidade dos vários *feedstocks* para PIM. Aqui são estudadas três formulações de ligante e um *feedstock* comercial, que é analisado como uma referência comparativa. A composição dos ligantes formulados foi definida com o objectivo de continuar um trabalho anteriormente efectuado no CTCV<sup>[1]</sup>.

### 4.1 Procedimento experimental

#### 4.1.1 Materiais

##### Aço Inoxidável

Neste trabalho foi usado um aço inoxidável AISI 316L, cujo pó foi produzido por atomização a gás, pela Osprey Powers (UK). Esta técnica de produção de pós permite a obtenção de partículas de geometria esférica, como se verifica na Figura 18, sendo isto favorável ao escoamento da mistura durante a injeção<sup>[1]</sup>. Cerca de 80% das partículas apresentam dimensão inferior a 22 µm.

Este aço é o mais utilizado no processo PIM e confere óptimas propriedades ao produto final como: resistência mecânica, resistência ao calor e à corrosão e, ainda, dureza. Consiste numa liga de ferro e cromo, podendo apresentar também níquel, magnésio, entre outros elementos<sup>[1]</sup>.

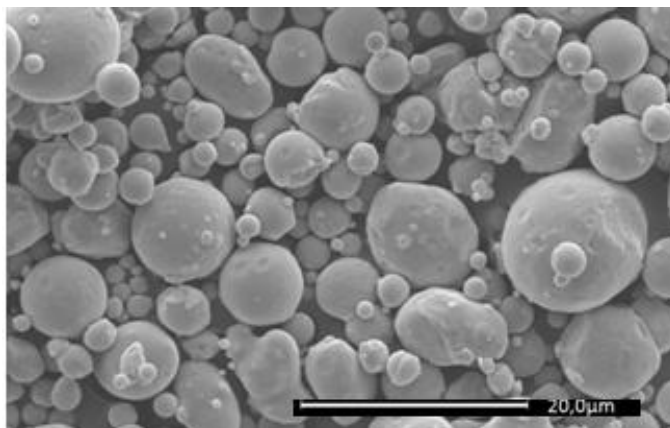


Figura 18 – Partículas do pó de aço inoxidável 316L usado. Micrografia obtida por microscopia electrónica de varrimento (CTCV).

### Formulações de ligante

As formulações de ligante estudadas resultam de misturas multi-componente, como ilustrado na Tabela 3. Foram estudados 3 ligantes distintos, designados por L1, L2 e L3. Os *feedstocks*, posteriormente, são referidos consoante o ligante presente na sua constituição.

Tabela 3 – Composições mássicas e volumétricas das formulações de ligantes usadas nos *feedstock* de aço inoxidável.

Função	Componente	L1		L2		L3	
		$w_i$ (%)	$v_i$ (%)	$w_i$ (%)	$v_i$ (%)	$w_i$ (%)	$v_i$ (%)
Pol. Base	PEG8K	65	58,3	65	59,2		
	PEG20K					65	59,1
Pol. Estrutura	MPE	25	30,3				
	HDPE			25	29,5	0,25	29,6
Lubrificante	PEW1			5	5,8	0,05	5,8
	PEW2	5	6,0				
Dispersante	SA	5	5,4	5	5,5	0,05	5,5

### Polietilenoglicol

O polietilenoglicol (PEG) é o componente principal nos ligantes formulados, tendo sido alvo do actual trabalho a análise do efeito do peso molecular nas propriedades do *feedstock*, como forma de complementar outros estudos sobre a mesma temática<sup>[27, 50]</sup>. Este polímero é frequentemente utilizado juntamente com pós de aço inoxidável, de carboneto de tungsténio e alumina<sup>[27, 51]</sup>. A principal vantagem que este composto apresenta é a de possibilitar um rápido *debinding* aquoso, sendo por este motivo esta etapa muito estudada<sup>[52-53]</sup>. O uso de PEG contorna questões relacionadas com a utilização de solventes poluentes, como acontece quando o componente principal é uma cera<sup>[54]</sup>.

A molécula de PEG é muito estudada neste âmbito e sabe-se que o aumento do seu peso molecular se reflecte num acréscimo do valor da viscosidade da mistura<sup>[1, 27]</sup>. Por outro lado, a diminuição do peso molecular pode baixar tanto a viscosidade, que o comportamento da mistura se torna dilatante devido à separação do pó face ao ligante. Elevado peso molecular não favorece a retenção da forma durante a extracção do ligante, mas minimiza a segregação do pó<sup>[1, 16, 55]</sup>.

Este composto é constituído por repetições de  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$  e um grupo hidroxilo em cada extremidade. No estado cristalino apresenta uma estrutura helicoidal, que justifica o baixo valor de temperatura de fusão e elevada solubilidade em água<sup>[1]</sup>. As moléculas são classificadas pelo seu peso molecular, que é inverso à quantidade de grupos hidroxilo.

O polietilenoglicol apresenta propriedades que o tornam uma boa opção para inúmeras aplicações, como o facto de ser higroscópico, viscoso, lubrificante e solúvel em água <sup>[1]</sup>.

### **Polietileno de alta densidade**

A estrutura do polietileno de alta densidade (HDPE) é pouco ramificada e tem, por isso, forças intermoleculares mais fortes e maior resistência à tracção que o PE de baixa densidade, que é uma molécula altamente ramificada<sup>[1]</sup>.

### **Polietileno metalocénico**

O polietileno metalocénico (MPE) vai desempenhar a função de polímero estrutura e é um tipo de polietileno linear e de baixa densidade. Em relação ao HDPE, com o qual compete pela função de polímero estrutura, o MPE apresenta quase o dobro da viscosidade.

É um copolímero constituído por moléculas de polietileno e de polietileno com um grupo alceno. Este polímero é essencialmente linear mas dispõe de um elevado número de ramificações de cadeias curtas. O grupo de MPE destaca-se por exibir uma distribuição aleatória dos monómeros que o constituem. As propriedades que o caracterizam são: resistência ao choque, resistência à fractura e elevada resistência à tracção<sup>[1]</sup>.

### **Ceras de polietileno**

As ceras utilizadas nas formulações de ligante são sintéticas. São ceras de polietileno (PEW) e apresentam carácter apolar<sup>[1]</sup>. Existem no mercado produtos com diferentes graus de ramificação. São frequentemente utilizadas como lubrificante<sup>[1]</sup>. Neste trabalho, utilizam-se duas ceras, PEW1 e PEW2, sendo a primeira caracterizada por maior massa volúmica e viscosidade muito superior a PEW2.

### **Ácido esteárico**

O ácido esteárico (SA) é um tensioactivo, ou seja, reúne na mesma molécula um grupo funcional marcadamente polar e outro apolar. Estas moléculas vão posicionar-se na interface entre o pó e o ligante e ligar-se com ambos. A partícula de pó fica revestida por uma camada de moléculas de ácido esteárico<sup>[1]</sup>.

A molécula de ácido esteárico tem uma longa cadeia apolar, em que as ligações são todas saturadas, e uma extremidade polar caracterizada por um grupo funcional ácido.

O ácido esteárico é muito utilizado nas formulações de ligante para PIM e a melhoria que introduz está muito bem documentada<sup>[14, 24, 39, 56-57]</sup>.

### **Feedstock comercial Catamold**

Foi usado um *feedstock* pronto-a-moldar, de origem comercial, de aço inoxidável 316L – BASF Catamold 316L. Este produto é caracterizado por uma viscosidade muito elevada, para favorecer uma boa mistura, e tem o poliacetal como base da composição do ligante<sup>[1]</sup>. Este polímero é susceptível de ataque ácido, por isso o *debinding* é efectuado em condições ácidas. As peças são sujeitas a *debinding* térmico numa câmara com atmosfera de azoto em que se adiciona um ácido<sup>[1]</sup>.

#### **4.1.2 Caracterização de matérias-primas**

##### **Distribuição granulométrica**

A distribuição granulométrica do pó utilizado deve ser conhecida. Para tal recorreu-se à técnica de dispersão de raio laser, num equipamento Coulter LS 230. A distribuição granulométrica deste pó é apresentada na Tabela 4. Por comparação do valor da média e mediana (D50) pode dizer-se que o pó apresenta uma distribuição simétrica. Como na literatura se refere que diâmetros inferiores a 20 µm são favoráveis, numa primeira análise pode dizer-se que o pó é adequado para PIM<sup>[11]</sup>.

**Tabela 4 – Parâmetros de distribuição granulométrica do pó de aço inoxidável, 316L<sup>[1]</sup>.**

	<b>Valor (µm)</b>
Tamanho médio	12,2
D <sub>10</sub>	4,7
D <sub>50</sub>	11,1
D <sub>90</sub>	23,6

##### **Caracterização térmica**

Cada componente do ligante foi analisado individualmente por análise térmica simultânea (STA – do inglês *Simultaneous Thermal Analysis*), cuja referência é Netzsch STA 449C. Esta análise fornece dados relativamente à termogravimetria (TG – do inglês *Thermogravimetry*) e à calorimetria diferencial de varrimento (DSC – do inglês *Differential Scanning Calorimetry*).

Por DSC captam-se as alterações térmicas por medição do calor absorvido ou libertado pelos fenómenos químicos ou físicos sofridos pelo material na câmara<sup>[1, 58]</sup>. Na termogravimetria verifica-se a variação de massa, consequência do aumento da temperatura.

Os resultados para cada uma destas técnicas foram obtidos em condições diferentes, pois assim conseguem-se informações distintas. O ensaio de DSC é realizado com o intuito de permitir a comparação dos materiais em causa e, uma vez que se tratam de materiais semi-cristalinos, as suas fracções cristalina e amorfa são consequência das condições de



processamento que o material sofreu. Com o intuito de uniformizar estas condições, executa-se um ciclo anterior ao ensaio (etapa 1, 2 e 3 da Tabela 5), que será o novo histórico térmico e é comum a todos os materiais<sup>[1]</sup>. Apenas o segundo ciclo é utilizado para determinar as características do material. A atmosfera do ensaio de DSC é inerte (N<sub>2</sub>) para evitar a oxidação do material no primeiro ciclo e assim adulteração dos resultados do segundo ciclo<sup>[1]</sup>. Apresentam-se os picos de fusão e cristalização porque são mais reprodutíveis, que o início ou fim dos fenómenos caracterizados pela variação de entalpia<sup>[1]</sup>.

A temperatura de degradação de cada material deve ser conhecida em condições semelhantes às de processamento, por isso o ensaio é realizado na presença de ar<sup>[1]</sup>. A temperatura de degradação foi definida como a temperatura em que se detecta uma perda de massa de 1%.

As condições em que se efectuaram as medições para identificar fenómenos de fusão, cristalização e degradação estão reunidas na Tabela 5. Os resultados são apresentados na Tabela 6. De constatar que os componentes do ligante têm uma gama considerável de temperatura de processamento, uma vez que a temperatura de degradação é afastada da de fusão.

Tabela 5 – Caracterização térmica dos materiais usados na preparação dos *feedstocks* de aço inoxidável.

Condições	DSC	TG
<b>Atmosfera</b>	Dinâmica com caudal de N <sub>2</sub> de 50 cm <sup>3</sup> (PTN) /min	Estática com ar
<b>Ciclo térmico</b>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Aquecimento de 3°C/min até 160°C</li> <li>2. Arrefecimento de 3°C/min até 20°C</li> <li>3. Estacionário de 15min a 20°C</li> <li>4. Aquecimento de 3°C/min até 160°C</li> <li>5. Arrefecimento de 3°C/min até 20°C</li> </ol>	Aquecimento de 10°C/min até 1000°C

### Massa específica

A massa específica foi determinada por picnometria gasosa com hélio, porque este tem facilidade de penetrar em poros de praticamente todos os tamanhos. Foi utilizado um picnómetro Micromeritics AccuPyc 1330 com uma célula de 10 cm<sup>3</sup>. Este equipamento determina o volume pela variação de pressão do gás introduzido na câmara<sup>[1]</sup>.

Cada ensaio é precedido por um ensaio em branco, sem material, com o intuito de verificar o bom funcionamento do equipamento. A amostra a analisar tem de ser pesada e a massa é introduzida no equipamento. São efectuadas 10 repetições do processo de enchimento e retirada do hélio, e obtêm-se, deste modo, 10 valores de volume. Estes valores permitem

identificar possíveis falhas numa medição. Os resultados da determinação de massas específicas são apresentados na Tabela 6.

#### 4.1.3 Medição de Energias de Superfície dos componentes do *feedstock*

A energia de superfície é determinada para cada material em função dos valores obtidos com os diferentes solventes. Os solventes utilizados foram água, polipropileno e formamida, com volumes de gota de 10, 7 e 7  $\mu\text{L}$ , respectivamente.

A medição de ângulos de contacto foi realizada sob placas de material. Os polímeros foram prensados numa prensa com aquecimento para permitir a obtenção de superfícies lisas adequadas à medição. Para a medição relativa ao aço inoxidável recorreu-se a peças de material sinterizado a partir do mesmo pó.

As energias de superfície de cada componente são determinadas pela equação 3-13 fazendo uso dos resultados dos ângulos de contacto medidos para cada material com os diferentes solventes.

Tabela 6 – Resultados da caracterização térmica dos materiais usados na preparação dos *feedstock* de aço inoxidável.

	Massa específica ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	Temperatura de fusão (pico DSC) ( $^{\circ}\text{C}$ )	Temperatura de cristalização (pico DSC) ( $^{\circ}\text{C}$ )	Temperatura de degradação de 1% ( $^{\circ}\text{C}$ )
<b>Catamold 316LH</b>	5,211	-	-	-
<b>Pó aço inox. 316L</b>	7,931	-	-	-
<b>PEG 8k</b>	1,222	68	40	198
<b>PEG 20k</b>	1,225	70	44	207
<b>HDPE</b>	0,941	132	111	290
<b>MPE</b>	0,901	97	77	276
<b>PEW 1</b>	0,962	128	109	257
<b>PEW 2</b>	0,918	114	100	257
<b>SA</b>	1,006	69	-	212

#### 4.1.4 Preparação do *feedstock*

As formulações estudadas, apresentadas na Tabela 3, permitiram investigar a influência do polímero base, do polímero estrutura e do lubrificante. Estas composições mássicas são convertidas em fracções volumétricas, pela seguinte equação:

$$v_i = \frac{V_i}{\sum V_i} = \frac{\frac{W_i}{\rho_i}}{\sum \frac{W_i}{\rho_i}} \quad 4-1$$

para, posteriormente, se efectuar o *feedstock* com a concentração de sólidos desejada.

Para as formulações de ligante usadas nos *feedstocks* de aço inoxidável não se efectuou a determinação da concentração crítica e da concentração óptima de sólidos a utilizar, uma vez que esta optimização já foi efectuada no CTCV para o mesmo pó <sup>[1]</sup>. Assim, utilizou-se o valor de 66% (vol.) de sólidos <sup>[1]</sup>, que equivale a 201,5 g de pó em cada preparação de *feedstock* com ligantes formulados.

A preparação do *feedstock* é efectuada no reómetro de binário, de modo a perfazer um volume de 38,5cm<sup>3</sup>. As condições de mistura (temperatura e duração), bem como a velocidade de rotação dos rotores, são apresentadas na Tabela 7 para as formulações estudadas. O Catamold é estudado no reómetro de binário, contudo não necessita deste equipamento para ser processado. Este *feedstock* já se encontra pronto a ser utilizado no reómetro capilar ou na máquina de injeção. De notar que a temperatura para o Catamold deve ser superior à do *feedstock* com ligantes formulados.

Tabela 7 – Condições de mistura para os *feedstocks* de aço inoxidável.

	SS316L + Ligante L	Catamold 316LH
<i>T</i> (°C)	155	180
<i>v</i> (rpm)	107:70	107:70
<i>t</i> (min)	20	120

#### 4.1.5 Caracterização reológica do *feedstock*

A caracterização reológica foi realizada no reómetro de capilar e as condições dos ensaios constam da Tabela 8. O tempo de fusão do material no reservatório, antes da extrusão, foi constante para os diferentes ensaios e teve uma duração de 5 minutos. A temperatura foi medida com uma precisão de ±1°C. Para aumentar o rigor das medições, efectuou-se pelo menos uma repetição e no caso de não haver concordância aumentou-se este número.

#### 4.1.6 Remoção do ligante

Esta análise pressupõe a existência de várias peças com diferentes tempos de permanência no banho e a verificação da perda de massa correspondente. Os extrudidos de *feedstock* de aço inoxidável com L3, cujas condições de processamento são apresentadas na Tabela 8, foram introduzidos num banho de água a 50°C. Estudaram-se os seguintes tempos

## Formulações de Ligante para *Feedstocks* de Aço Inoxidável

de permanência no banho: 0,25; 0,5; 1; 3; 5; 8; 16 horas. Para aumentar a precisão dos resultados, foram introduzidas 3 peças para cada período de tempo.

Depois de removidas do banho, as peças são secas, numa estufa, a 60°C, até atingirem peso constante. Este peso final é registado e comparado com o anterior.

**Tabela 8 – Condições dos ensaios realizados no reómetro capilar para os *feedstock* de aço inoxidável.**

	<i>Feedstocks</i> L1, L2 e L3			Catamold 316LH	
	Reogramas	Estudo de Estabilidade	Extrudidos	Reogramas	Estudo de Estabilidade
$\gamma_a$ (s <sup>-1</sup> )	100, 200, 800, 2 000 e 10 000	1000	200	100, 200, 800, 2 000 e 10 000	1000
$T$ (°C)	140, 160 e 180	160	160	180, 190 e 200	190
<b>Capilar</b> $D/L$ (mm)	1/30 e 1/20	1/30	1/30	1/30 e 1/20	1/30

## 4.2 Resultados e Discussão

### 4.2.1 Afinidade entre componentes do *feedstock*

Esta análise pretende avaliar o grau de interacção esperado quando os componentes do *feedstock* são misturados.

As ceras PEW 1 e 2 são materiais comerciais, das quais se desconhece a composição. Presume-se que podem conter algum aditivo na sua constituição que justifique a falta de reprodutibilidade dos resultados apresentados na Tabela 9. As ceras são apolares, pelo que se espera uma componente dispersiva mais significativa do que a componente polar da energia de superfície.

Os restantes resultados são uma confirmação da informação encontrada na literatura. O aço tem maior componente polar e, por isso, tem maior afinidade com o PEG. O ácido esteárico, por ser um tensoactivo, vai estabilizar a mistura<sup>[39]</sup> e tem maior capacidade de estabelecer ligações do tipo apolares. Na mistura, este evita que as partículas de pó estabeleçam contacto directo entre si<sup>[39]</sup>.

O PEG é marcadamente polar e, por isso, é o único componente da matriz do ligante que se dissolve em água, no *debinding*. Provavelmente o PEG 8 é mais favorável para o *debinding*, pois tem uma componente polar mais forte.

O HDPE talvez se comporte melhor na mistura por ter maior componente polar que o MPE.

De um modo geral, percebe-se que o pó poderá estabelecer ligações polares com o PEG, enquanto os outros componentes constituem a matriz polimérica. Para complementar esta análise entre *feedstocks*, seria recomendável a medição do ângulo de contacto de ligante fundido na superfície do metal<sup>[24, 39-40]</sup>. E, nesse caso, a escolha recairia sobre os ligantes com menor ângulo de contacto, pois isso significaria maior capacidade de o ligante revestir as partículas de pó. Este procedimento não foi possível, pois o equipamento de ângulo de contacto não permite a fusão do material na seringa.

Tabela 9 – Energia de superfície dos componentes do *feedstock* de aço inoxidável, discriminada em componente polar e dispersiva.

	Componente	
	Dispersiva (mN/m)	Polar (mN/m)
<b>Aço inoxidável</b>	8,06 ± 2,76	16,80 ± 5,56
<b>PEG 8</b>	1,59 ± 0,94	74,59 ± 6,89
<b>PEG 20</b>	1,60 ± 0,61	49,58 ± 4,43
<b>MPE</b>	15,68 ± 1,44	0,89 ± 0,45
<b>HDPE</b>	18,09 ± 1,90	4,66 ± 1,42
<b>PEW 1 *</b>	17,91 ± 3,24	3,43 ± 1,98
	3,45 ± 1,21	34 ± 4,83
<b>PEW 2</b>	7,03 ± 2,20	19,14 ± 3,50
<b>SA</b>	19,34 ± 4,70	3,62 ± 2,35

\* A medição não apresentou reprodutibilidade.

#### 4.2.2 Caracterização da mistura

Os *feedstocks* são analisados no momento da sua preparação, no reómetro de binário, e consegue-se alguma informação relativamente à evolução e ao estado final da mistura. Analisando os valores do binário das Figuras 19 e 20, na zona em que se verifica alguma estabilidade, é possível perceber que os *feedstocks* de aço inoxidável com L1 e L2, com binários de 2,8 e 2,6 N.m, respectivamente, têm valores de viscosidade pouco díspares. Estes verificam uma subida de binário aproximadamente no mesmo instante – aos 19 minutos. Na Figura 21, o *feedstock* de aço inoxidável com L3 apresenta uma subida mais tardia, aos 45 minutos, e, em relação ao L2, menos abrupta. Este *feedstock* tem um valor de binário de 3 N.m, na zona de estabilidade.

Nos *feedstocks* de aço inoxidável com ligantes formulados ocorreu um fenómeno inesperado, não documentado na literatura, de subida do valor do binário de mistura alguns minutos depois de obtida uma presumível estabilização. Procurou-se explicar o fenómeno pelos ensaios efectuados e apresentados no Anexo A. Este fenómeno pode significar que o

## Formulações de Ligante para *Feedstocks* de Aço Inoxidável

*feedstock* perde homogeneidade, o que pode dever-se a inúmeros factores. Efectuaram-se ensaios para associar factores que possam causar este fenómeno e considerou-se como mais prováveis a degradação do ligante, que pode ser térmica ou mecânica, e a dificuldade de fundir o polietileno devido ao modo como é comercializado (grânulos). Nesta última hipótese, atribuí-se a subida de binário ao momento em que ocorre a fusão, aumentando a viscosidade da mistura. Porém, não foi possível comprovar nenhuma das hipóteses.

Por último, o *feedstock* de aço inoxidável Catamold apresenta o maior valor de viscosidade, justificado pelo maior valor de binário (4 N.m), como se verifica na Figura 22. A fase inicial equivale à fusão e mistura dos grânulos e não a sucessivas adições de pó, como nos restantes casos. Verifica-se, posteriormente, uma subida de binário, para a qual não se conseguiu atribuir uma explicação (108 minutos).

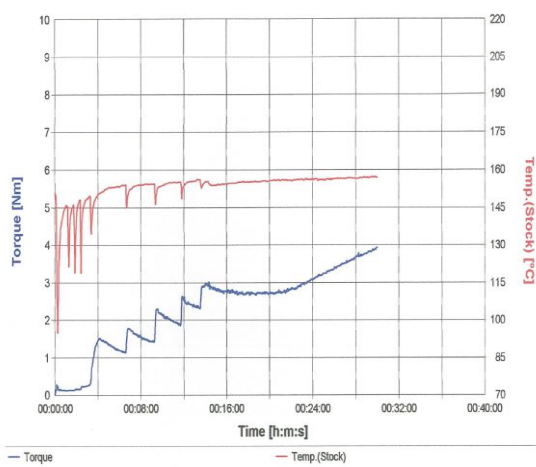


Figura 19 – Análise do binário de mistura para o *feedstock* de aço inoxidável com L1, com 66% (vol.) de sólidos.

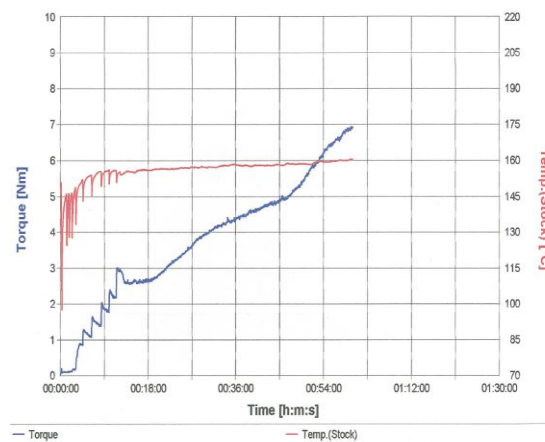


Figura 20 – Análise do binário de mistura para o *feedstock* de aço inoxidável com L2, com 66% (vol.) de sólidos.

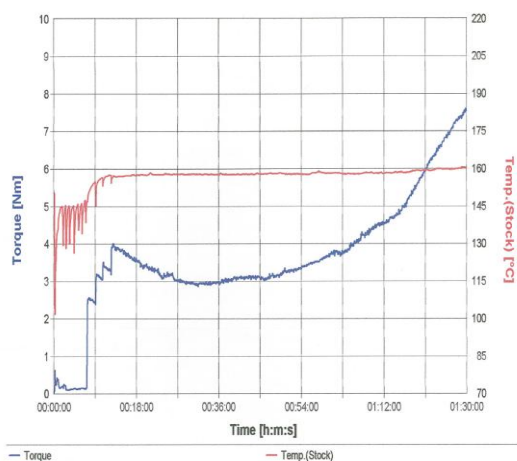


Figura 21 – Análise do binário de mistura para o *feedstock* de aço inoxidável com L3, com 66% (vol.) de sólidos.

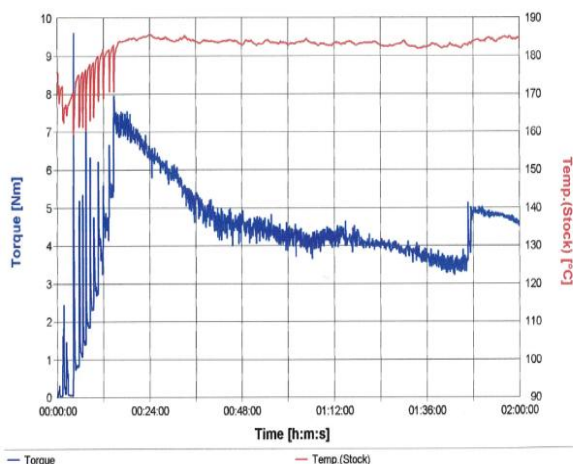


Figura 22 – Análise do binário de mistura para o *feedstock* Catamold, com 66% (vol.) de sólidos.

### 4.2.3 Caracterização reológica de *feedstocks*

#### Estabilidade dos *feedstocks*

A estabilidade das formulações consiste na manutenção das suas características ao longo do tempo de extrusão. Neste estudo, estudou-se a estabilidade ao nível da variação de viscosidade ao longo do escoamento a uma taxa de corte constante<sup>[36]</sup>. Esta informação permite tirar conclusões quanto ao grau de homogeneidade do material, uma vez que flutuações na viscosidade são indicadores de maior concentração local de ligante ou de pó<sup>[36, 59]</sup>. Flutuações do valor da viscosidade, no momento da injeção de um *feedstock*, têm de ser conhecidas e se o seu valor for demasiado elevado pode implicar defeitos nas peças produzidas.

Na Figura 23, a viscosidade do *feedstock* de aço inoxidável com L1 apresenta uma subida de valor após 1 minuto do início da extrusão. Na literatura, uma subida como esta é atribuída a uma reticulação das cadeias poliméricas, enquanto uma descida é sinónimo de degradação dos polímeros<sup>[5, 60]</sup>. Este comportamento não é, à primeira vista, adequado para PIM, pois pode ser sinónimo de alterações no material, resultado da temperatura e da taxa de corte que lhe são aplicadas. Este *feedstock* apresenta o maior valor de desvio padrão e o mais significativo face ao valor de viscosidade apresentado – 12%.

O *feedstock* de aço inoxidável com L2 (Figura 24) apresenta uma maior flutuação da viscosidade que o *feedstock* com L1, mas o valor de desvio padrão é inferior. A viscosidade média no intervalo representado no gráfico é ligeiramente inferior à do *feedstock* com L1. Este *feedstock* foi o que mais se aproximou do comportamento estável, no entanto em termos relativos este *feedstock* apresenta uma variação considerável de 11%.

A viscosidade do *feedstock* de aço inoxidável com L3 (Figura 25) apresenta um comportamento mais oscilatório que *feedstock* com L2, mas que em termos relativos é pouco significativo – 5%. O que se deve à maior viscosidade apresentada por este *feedstock* quando comparado com o *feedstock* L2, consequência da presença de um polietilenoglicol de maior peso molecular.

Mesmo o *feedstock* Catamold apresenta uma variação considerável no valor da viscosidade com o tempo, ilustrado na Figura 26. Aqui verifica-se uma clara tendência de subida, como já se tinha verificado no caso do *feedstock* com L1, mas para o Catamold a variação relativa é menos significativa, de 2%.

Estes resultados de variação da viscosidade com o tempo podem ser uma característica do *feedstock*, tal como acontece nos ensaios de medição de binário. Se este for o caso, pode não se tratar necessariamente de uma falta de homogeneidade. Sabe-se que o comportamento destas misturas dificilmente seria igual ao de um polímero puro<sup>[41]</sup>. No entanto, carece de explicação o comportamento deste tipo de misturas.

Os ensaios de estabilidade podem ser afectados pela presença de bolhas de ar no interior do *feedstock*, que provocam diminuição da viscosidade. No entanto, uma diminuição

da viscosidade também pode ser atribuída a zonas do *feedstock* em que o ligante está presente em maior quantidade, o que significa que a mistura não é suficientemente homogênea.

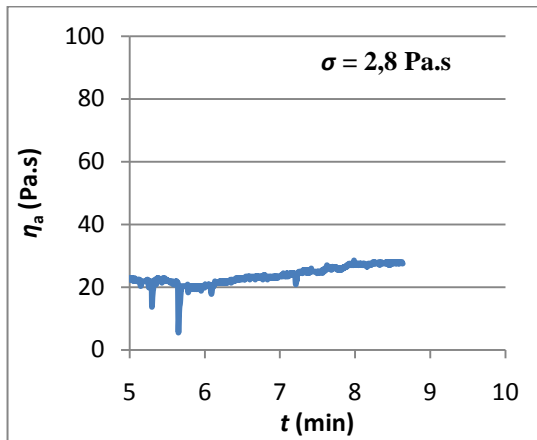


Figura 23 - Estabilidade do *feedstock* de aço inoxidável com L1, a 160°C

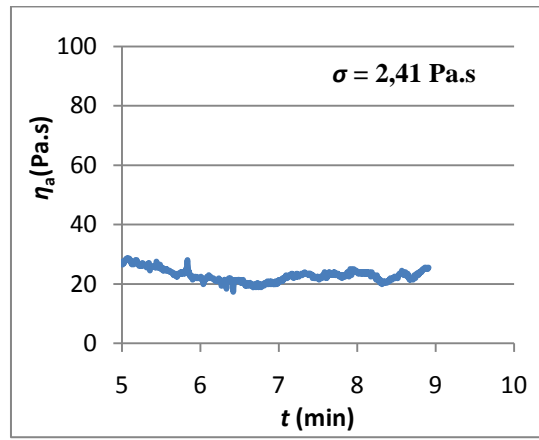


Figura 24 - Estabilidade do *feedstock* de aço inoxidável com L2, a 160°C.

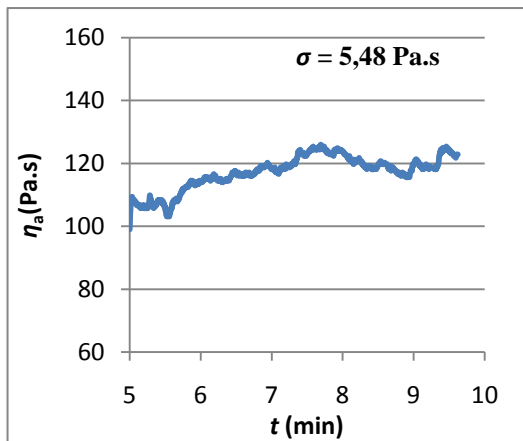


Figura 25 - Estabilidade do *feedstock* de aço inoxidável com L3, a 160°C.

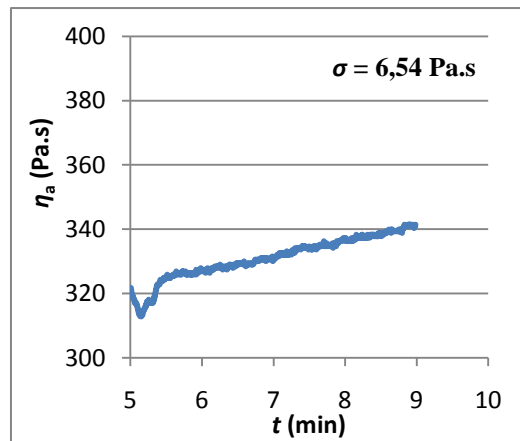


Figura 26 - Estabilidade do *feedstock* de aço inoxidável - Catamold, a 190°

### Correcção de Bagley

Os ensaios efectuados e respectivo tratamento permitiram concluir que a correcção de Bagley não é aplicável nestes casos. Só é apresentado o *feedstock* de aço inoxidável com L2 porque representa o comportamento dos demais *feedstocks* com ligante L. Pela análise da Tabela 10, verifica-se que para os *feedstocks* L esta correcção apresenta valores que são demasiado elevados comparativamente à queda de pressão medida pelo equipamento ou obtêm-se valores negativos. Os resultados também apresentam falta de coerência, pois era esperado um aumento da perda de pressão com a taxa de corte.

Para o Catamold, os resultados, a 190°C, mostram que esta correcção pode ser desprezada. Isto, porque o valor da correcção de pressão associada à entrada no capilar chega a ser inferior a 1% do valor de  $\Delta P_{tot}$ . No entanto, a 200°C, o valor da correcção é significativo. Estes resultados vão de encontro aos obtidos em vários estudos, que referem a



correção como inadequada ou desnecessária a outros sistemas <sup>[5-6, 14, 25, 44-45, 61]</sup>. A principal explicação é o facto de a variação de pressão em função de  $L/D$  nem sempre ser linear <sup>[62]</sup>. Esta correção pode ser também muito morosa, pois requer muitos ensaios. A correção de Bagley não foi, portanto, aplicada no tratamento dos resultados.

**Tabela 10 – Aplicação da correção de Bagley para os *feedstocks* de aço inoxidável com L2 e Catamold.**

$\gamma_a$ (s <sup>-1</sup> )	Catamold - 190 °C		<i>Feedstock</i> L2 - 140 °C	
	$\Delta P_{ent}$ (bar)	$\Delta P_{ent} / \Delta P_{tot} *$	$\Delta P_{ent}$ (bar)	$\Delta P_{ent} / \Delta P_{tot} *$
100	2.85	2%	7.496	67%
200	-21.8	-	6.525	62%
800	2.2	1%	13.05	110%
2 000	-62.2	-	56.41	326%
10000			386.38	479%

$\gamma_a$ (s <sup>-1</sup> )	Catamold - 200 °C		<i>Feedstock</i> L2 - 160 °C	
	$\Delta P_{ent}$ (bar)	$\Delta P_{ent} / \Delta P_{tot} *$	$\Delta P_{ent}$ (bar)	$\Delta P_{ent} / \Delta P_{tot} *$
100	45.98	37%	-21.72	-
200	40.98	24%	-22.22	-
800	61.3	16%	-24.57	-
2 000	76.28	12%	-27.98	-
10 000			14.24	21%

\* Face a valores de pressão medido no capilar com  $D/L=1/30$

### Correcção de Rabinowitsch e reogramas

A correção de Rabinowitsch foi aplicada a todos os *feedstocks* de aço inoxidável. Na Figura 27 é demonstrada a aplicação da correção e o ajuste da lei de potência para o *feedstock* Catamold. Com a aplicação desta correção, estão reunidas as condições para a determinação dos parâmetros reológicos. Estes parâmetros foram obtidos pela equação 3-9 para todos os *feedstocks*, no entanto, com o intuito de facilitar a análise, os resultados dos ensaios são apresentados graficamente ilustrando a variação da viscosidade com a taxa de corte (linearização 3-11). Deste modo, é mais fácil identificar o comportamento pseudoplástico. A regressão pode ser feita com base na viscosidade ou tensão de corte, que os parâmetros determinados e os ajustes obtidos são sensivelmente os mesmos.

De seguida, procede-se à análise da influência da taxa de corte na viscosidade dos diferentes *feedstocks*. O *feedstock* L1, apresentado na Figura 28, verifica um comportamento pseudoplástico para todas as temperaturas, no entanto, a 140°C, os resultados exibem menor linearidade.

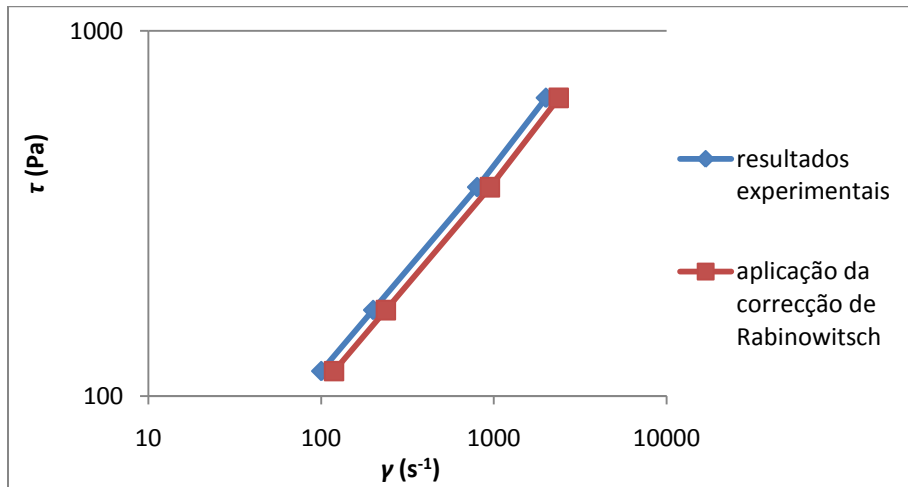


Figura 27 – Aplicação da correcção de Rabinowitsch e ajuste da lei de Potência para o *feedstock* Catamold a 180°C.

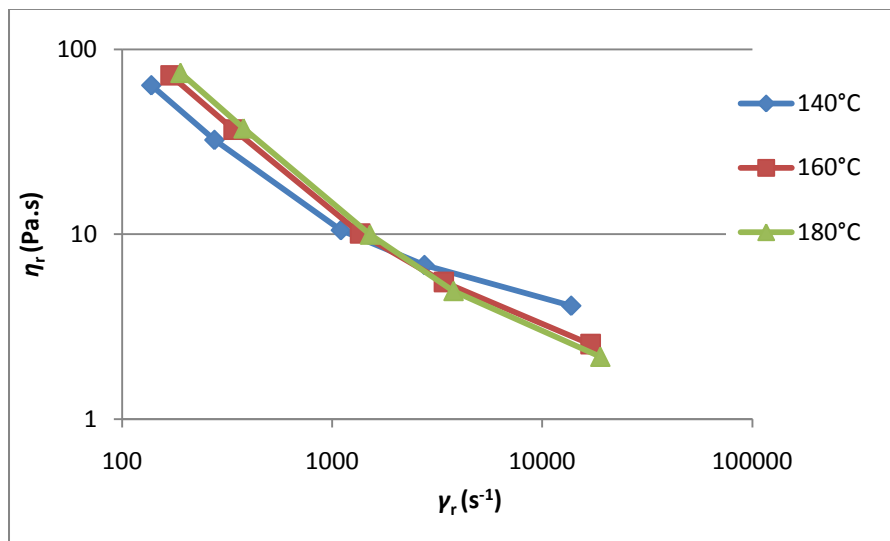


Figura 28 – Curva de escoamento para o *feedstock* de aço inoxidável com L1.

A Figura 29 mostra que o *feedstock* de aço inoxidável com L2, tal como com L1, tem carácter pseudoplástico na gama de temperatura testada. Surge no entanto a dúvida quanto à aplicação da lei de potência para 140°C, pelo desvio pronunciado à linearidade desta curva. É observável ainda que as taxas de corte reais são muito dependentes da temperatura. No entanto, estes resultados não se devem a uma inadequada aplicação da correcção, porque mesmo antes dessa correcção o comportamento não ia de encontro ao esperado.

Na Figura 30 é representada a influência da taxa de corte na viscosidade para o *feedstock* de aço inoxidável com L3. Existe um pequeno desvio relativamente à tendência da

## Formulações de Ligante para *Feedstocks* de Aço Inoxidável

curva referente à temperatura de 180°C e para a taxa de 228s<sup>-1</sup>. De um modo geral este *feedstock* apresenta um bom comportamento, caracterizado pela descida da viscosidade com a taxa de corte, e resultados próximos da linearidade.

A curva reológica do *feedstock* de Catamold, na Figura 31, ilustra que tal como o *feedstock* L1 e L3, o Catamold apresenta um comportamento esperado com o aumento da taxa de corte. A taxa de corte de 10000 s<sup>-1</sup> não está incluída na curva, pois o limite máximo de pressão do equipamento foi ultrapassado.

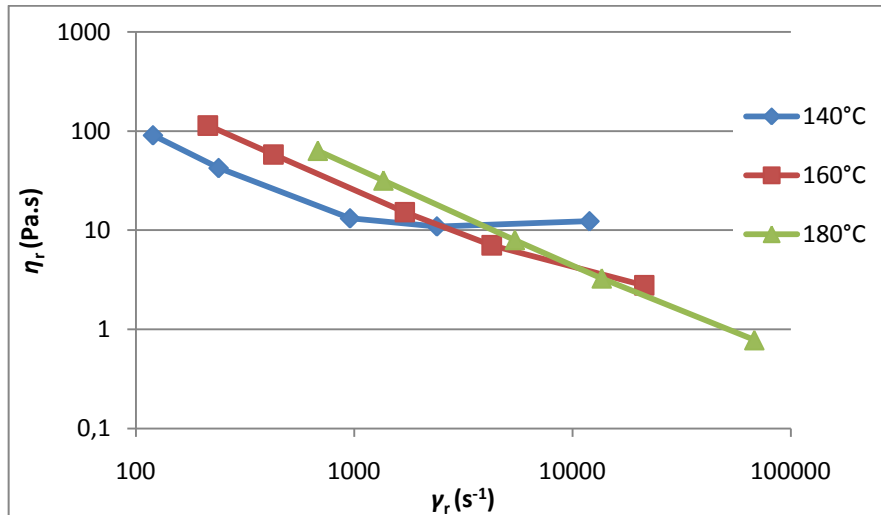


Figura 29 - Curva de escoamento para o *feedstock* de aço inoxidável com L2.

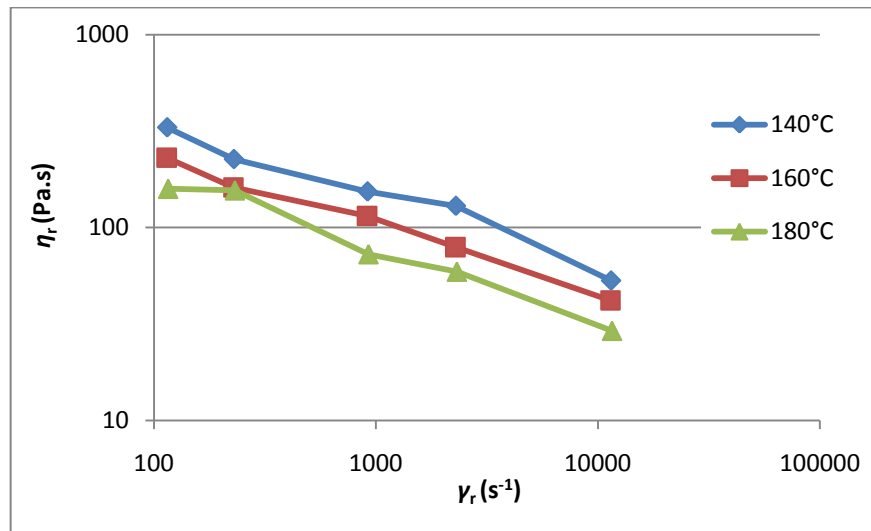


Figura 30 - Curva de escoamento para o *feedstock* de aço inoxidável com L3.

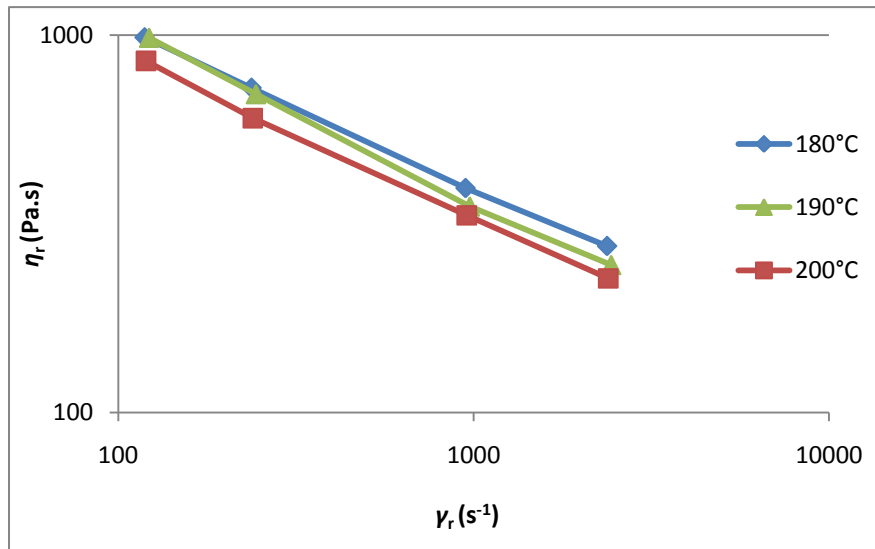


Figura 31 - Curva de escoamento para o *feedstock* de aço inoxidável - Catamold.

Uma vez que o expoente da lei de potência assume uma grande importância, decidiu-se mostrar de que forma este varia com a temperatura. Na Figura 32 é possível observar que os *feedstocks* de aço inoxidável com L3 e Catamold têm um valor de expoente sensivelmente constante com a temperatura e que se pode dizer que verdadeiramente caracteriza o *feedstock* na gama de temperatura estudada. Já o *feedstock* de aço inoxidável com L1, excluindo o valor referente a 140°C, tem um valor de expoente com uma variação pouco significativa. Assim, considera-se que esta variação do valor, à temperatura referida, se deve ao facto de esta não ser adequada para a extrusão deste material. O *feedstock* de aço inoxidável com L2 apresentou uma característica, não encontrada nos outros materiais, de variação acentuada dos parâmetros reológicos com a temperatura. Este comportamento não é desejável nesta tecnologia porque torna difícil a previsão do comportamento para as condições de injeção.

Na literatura por vezes é feito o estudo da influência que a temperatura tem no expoente da lei de potência, mas é pouco frequente<sup>[27, 48]</sup>. A variação do expoente com a temperatura significa que a sensibilidade do *feedstock* relativamente à taxa de corte é variável com a temperatura. Quando, na Figura 32, se representa o valor absoluto do expoente subtraindo-lhe uma unidade, está-se a comprovar que a sensibilidade do *feedstock* à taxa de corte aumenta com a temperatura para os *feedstocks* de aço inoxidável com L1 e L2, sendo este aumento muito mais significativo para o *feedstock* L2<sup>[27]</sup>. Este fenómeno é justificado, para este tipo de materiais, com a expansão do polímero que aumenta a mobilidade das partículas e, por isso, aumenta a sensibilidade da viscosidade à taxa de corte com a temperatura<sup>[27]</sup>. A variação do expoente com a temperatura é observável pelos deslocamentos distintos que os pontos experimentais têm depois de se aplicar a correcção, quando as taxas de corte aparente são iguais em todos os ensaios (Figura 29).

A Tabela 11 reúne os parâmetros da influência da taxa de corte para os diferentes *feedstocks*, à temperatura de 180°C. Esta temperatura é comum a todos os *feedstocks* e permite a determinação do coeficiente de moldabilidade. Para estas condições, o *feedstock* de aço inoxidável com L2 tem um valor do expoente demasiado pequeno e com fracos ajustes à

lei de potência. Lembrando que apresenta elevada variabilidade dos parâmetros reológicos, apesar de um baixo valor do expoente, este *feedstock* não é uma boa opção para PIM.

Excluindo o *feedstock* L2, o *feedstock* de aço inoxidável com L1 é caracterizado pelo valor de expoente mais reduzido, de 0,22, e o ajuste obtido está abaixo do aceitável ( $R^2=0,78$ ). Este valor reduzido do expoente traduz uma grande sensibilidade do *feedstock* a variações da taxa de corte, apresentando um comportamento muito pseudoplástico como é favorável para PIM. No entanto, um valor de expoente tão baixo só parece concordante com valores relativos a *feedstocks* à base de ceras<sup>[34]</sup>.

Analisando ainda a Tabela 11, o *feedstock* de aço inoxidável com L3 tem o melhor ajuste dos *feedstocks* L e o seu expoente da lei de potência toma o valor de 0,62. Por sua vez o Catamold, apresenta expoente de valor 0,57, o que significa que é mais adequado para PIM que o *feedstock* com L3. Estes valores de expoente encontram-se na gama de valores encontrados na literatura<sup>[1, 27, 35]</sup>.

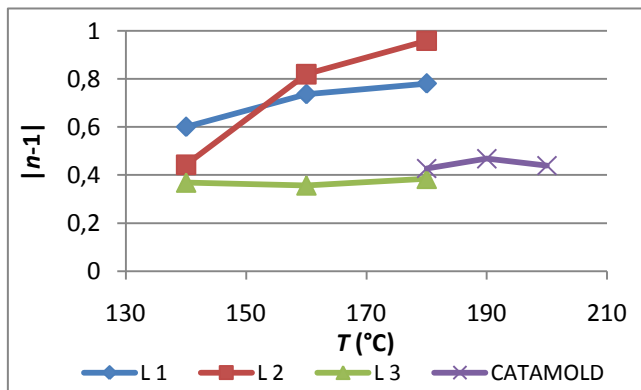


Tabela 11 – Parâmetros de ajuste da lei de potência para os *feedstocks* de aço inoxidável, a 180°C.

	$n$	$K_0$ (Pa.s <sup>n</sup> )	$R^2$
<b>L1</b>	0,22	32,99	0,788
<b>L2</b>	0,04	86,24	0,71
<b>L3</b>	0,62	19,83	0,991
<b>Catamold</b>	0,57	45,61	0,9995

Figura 32 - Variação do expoente da lei de potência com a temperatura, para os *feedstocks* de aço inoxidável.

### Energia de activação

A variação da viscosidade com a temperatura pode ser analisada mais facilmente nos gráficos anteriores. No entanto, é nos gráficos de Arrhenius, que por aplicação da equação 3-12, se procede à determinação dos parâmetros reológicos relacionados com a influência da temperatura. É esperado que as rectas para a determinação da energia de activação tenham declives positivos. Contrariamente ao desejado, o *feedstock* de aço inoxidável com L1, na Figura 33, apresenta declives negativos para as taxas de corte mais baixas, o que inviabiliza a determinação dos parâmetros da equação. Este comportamento está relacionado com o facto de a viscosidade deste *feedstock* aumentar ligeiramente com a temperatura.

A Figura 34 mostra que a viscosidade do *feedstock* de aço inoxidável com L2 aumenta significativamente com a temperatura e algumas taxas de corte apresentam fraca linearidade. Denotam-se evidências de problemas relativos à aplicação da correcção de Rabinowitsch para

## Formulações de Ligante para *Feedstocks* de Aço Inoxidável

a temperatura de 140°C, em que o valor do logaritmo da viscosidade coincide para três taxas de corte distintas. Apesar de a energia de activação utilizar os valores da viscosidade real, as curvas referentes a diferentes taxas de corte são designadas pelos seus valores aparentes, pois a correcção altera os valores corrigidos consoante a temperatura.

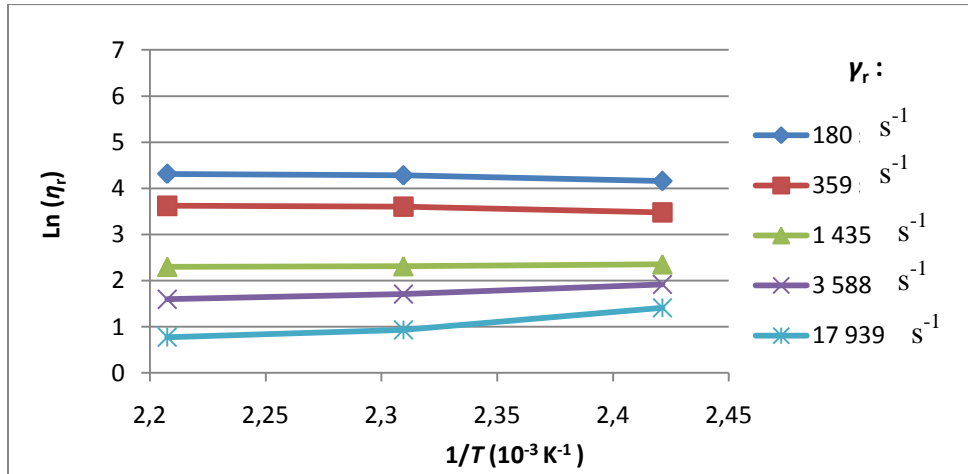


Figura 33 - Gráfico de Arrhenius para o *feedstock* de aço inoxidável com L1.

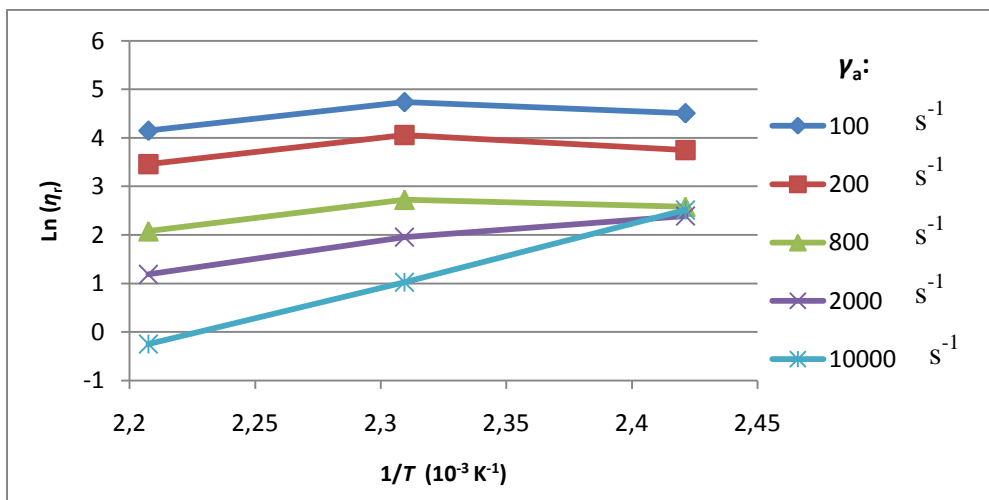


Figura 34 - Gráfico de Arrhenius para o *feedstock* de aço inoxidável com L2.

A variação da viscosidade com a temperatura do *feedstock* de aço inoxidável com L3, ilustrada na Figura 35, está de acordo com o esperado, excepto a recta referente à taxa de corte de  $228 \text{ s}^{-1}$ , pois esta apresenta o desvio anteriormente referido na Figura 30. Exceptuando esta taxa de corte, os resultados verificam boa linearidade.

Na Figura 36, correspondente ao *feedstock* Catamold, é apresentado um comportamento que vai de encontro ao esperado e que apresenta óptima linearidade.

## Formulações de Ligante para *Feedstocks* de Aço Inoxidável

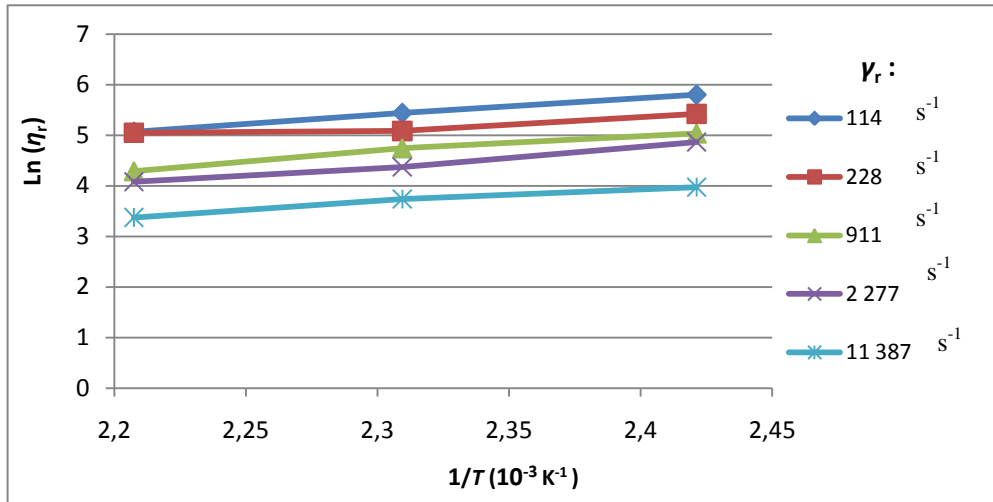


Figura 35 - Gráfico de Arrhenius para o *feedstock* de aço inoxidável com L3.

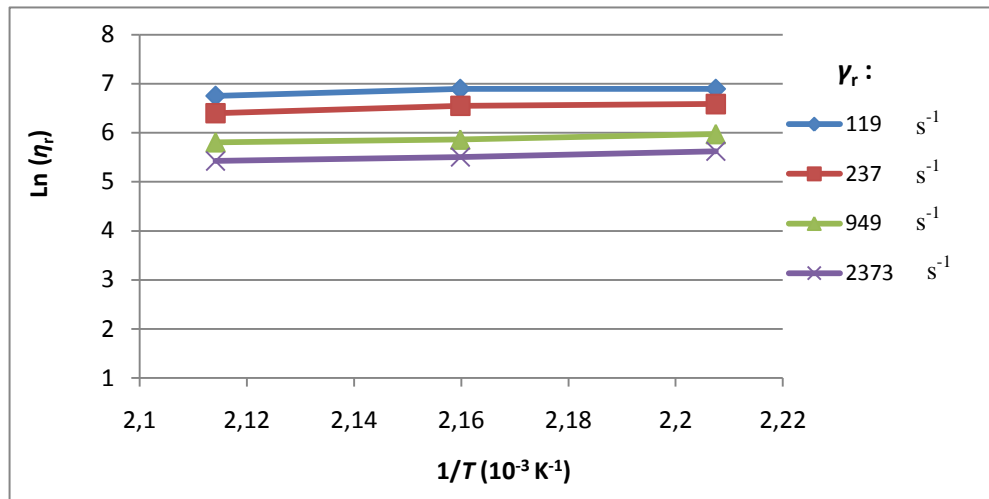


Figura 36 - Gráfico de Arrhenius para o *feedstock* de aço inoxidável - Catamold.

Na Figura 37 é apresentada a variação do valor de energia de activação para os diferentes *feedstocks* de aço inoxidável em função da taxa de corte real ou aparente, sendo a última utilizada para o *feedstock* com L2. Mais uma vez conclui-se que este *feedstock* não pode ser caracterizado por um valor de energia de activação, pois a sua variação em função da taxa de corte é demasiado elevada. O *feedstock* de aço inoxidável com L1 apresenta valores negativos, mas para taxas de corte superiores apresenta um bom comportamento. O *feedstock* Catamold apresenta um valor de energia de activação constante com a taxa de corte e de valor 15 kJ/mol, segundo a Tabela 12. Para a taxa de corte de  $800 \text{ s}^{-1}$ , o *feedstock* de aço inoxidável com L1 tem o menor valor de energia de activação, de apenas 2 kJ/mol, o que o torna o *feedstock* mais atractivo para o processo PIM. O *feedstock* de aço inoxidável com L3 apresenta a maior dependência da viscosidade com a temperatura, com uma energia de activação de 29 kJ/mol. Os valores de energia de activação encontrados na literatura situam-se entre 20 e 50 kJ/mol<sup>[27, 34-35]</sup>.

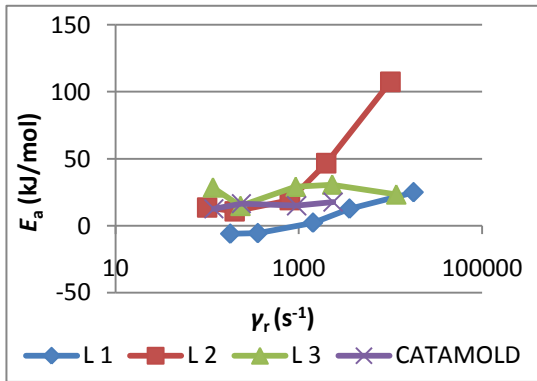


Figura 37 – Variação da energia de activação do escoamento com a taxa de corte real para os *feedstocks* de aço inoxidável (excepto para *feedstocks* L2 que se usa taxa aparente).

Tabela 12 - Parâmetros da caracterização reológica relativos à influência da temperatura, para a taxa aparente de  $800 \text{ s}^{-1}$ .

	$\gamma_r$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$E_a$ (kJ/mol)	$\eta_o$ (Pa.s)	$R^2$
<b>L1</b>	1511	2,134	5,63	0,94
<b>L2</b>	5443	19,094	0,06	0,52
<b>L3</b>	911	29,002	0,034	0,98
<b>Catamold</b>	949	14,878	7,51	0,97

#### 4.2.4 Coeficiente de moldabilidade

O coeficiente de moldabilidade foi determinado para  $180^\circ\text{C}$  e à taxa de corte aparente de  $800 \text{ s}^{-1}$ , por se situar na gama de injeção. O coeficiente é geralmente multiplicado por um factor de  $10^6$  e, assim, obtêm-se valores entre 1 e  $10^{[32, 34]}$ , outros utilizam o factor  $10^9$  [31, 35] sem o critério de ter valores entre 1 e 10. Esta diferença deve se ao facto de as viscosidades poderem ser tão diferentes de material para material, bem como os parâmetros reológicos.

Apesar de o *feedstock* de aço inoxidável com L1 não apresentar o comportamento esperado, tendo uma viscosidade que por algum motivo desconhecido é pouco dependente da temperatura, optou-se por determinar o seu coeficiente de moldabilidade. O mesmo não foi feito para o *feedstock* de aço inoxidável com L2, uma vez que não verifica a lei de potência para uma temperatura e que os seus resultados apresentam elevada variabilidade.

O *feedstock* de aço inoxidável com L1 reúne algumas das condições desejáveis, como baixos valores de expoente da lei de potência e de energia de activação. Por esse motivo, este *feedstock* adquire o valor mais elevado de coeficiente de moldabilidade ( $\alpha_{\text{STV}}=4,418 \times 10^{-6} \text{ m}^2/(\text{N.s.K})$ ). No entanto, o valor do expoente tão reduzido, associado a uma baixa viscosidade, pode ser sinónimo de aparecimento de defeitos no momento da injeção [27].

O *feedstock* de aço inoxidável com L3 tem maior valor de expoente da lei de potência, maior valor de energia de activação e maior viscosidade que o *feedstocks* com L1. Estes factores fariam com que o *feedstock* se tornasse pouco atractivo, no entanto de alguma forma acaba por ser o mais consistente nos reogramas. Isto porque tem um valor de expoente mais estável a variações da temperatura e apresenta curvas reológicas que melhor se adequam ao encontrado na literatura. É difícil atribuir este efeito a um componente do ligante, uma vez que estes dois *feedstock* diferem tanto no polímero base, como no polímero estrutura. Parece que no *feedstock* com L3 predominou o aumento da viscosidade do polietilenoglicol de maior peso molecular (maior viscosidade que PEG8), que está presente em maior quantidade, do que o efeito do polietileno de elevado peso molecular (menor viscosidade que o MPE). No entanto, as propriedades de uma mistura não são apenas o resultado dos seus componentes



conjugados, podem ocorrer interações diferentes entre eles que podem alterar as propriedades.

Tabela 13 – Coeficientes de moldabilidade para os *feedstocks* de aço inoxidável.

Condições		$\eta'_0$ (Pa.s)	$\alpha_{STV}$ ( $10^{-6}$ $m^2/(N.s.K)$ )
<b>L1</b>	$T = 180^\circ C$ $\gamma_r = 1511 s^{-1}$	10,0	4,418
<b>L3</b>	$T = 180^\circ C$ $\gamma_r = 911 s^{-1}$	72,8	1,513
<b>Catamold</b>	$T = 180^\circ C$ $\gamma_r = 949 s^{-1}$	393,4	0,607

#### 4.2.5 Remoção do ligante

O *feedstock* de aço inoxidável com L3 contém polietilenoglicol numa percentagem mássica de 4,4% em relação ao peso total do *feedstock*. Analisando a Figura 38, é possível concluir que o *debinding* ocorre de forma muito rápida e que, ao fim de 1 hora, se perdeu quase a totalidade de PEG.

A velocidade de remoção de PEG é muito elevada na primeira hora e apresenta uma redução considerável depois deste período. A primeira etapa é relativa à remoção de ligante à superfície da peça<sup>[63]</sup>. Esta etapa é acompanhada pelo aparecimento de poros, nos quais a água penetra por capilaridade, permitindo que no interior da peça ocorra difusão do PEG para a fase líquida – esta é a segunda etapa. A difusão do PEG para fora da estrutura é mais difícil do que a sua dissolução à superfície da peça<sup>[1]</sup>.

Durante este processo podem surgir defeitos, como fissuras ou quebra da peça. Neste caso, não se verificou aparecimento de defeitos e as peças apresentaram uma boa retenção da forma.

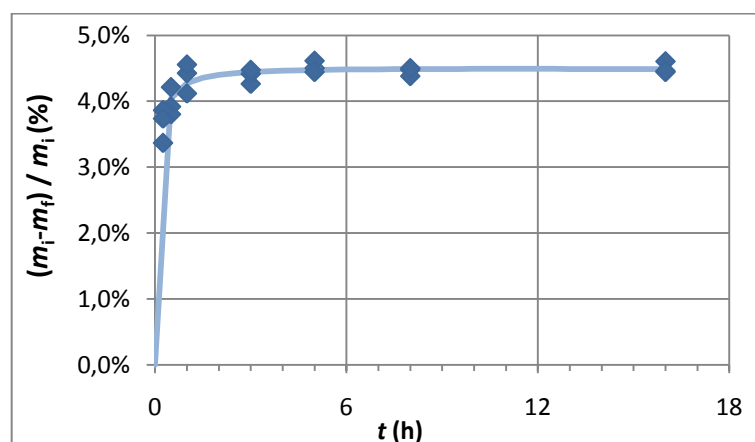


Figura 38 – Perda de massa das peças com o *feedstock* de aço inoxidável com L3 em função do tempo de imersão no banho.

### 4.3 Conclusão

A determinação da afinidade entre os componentes do *feedstock* não permitiu mais do que umas leves conclusões. Algumas são apenas constatações da informação encontrada na literatura, quanto ao carácter polar ou apolar dos materiais. Os resultados indicam que o PEG8 é mais favorável para a *debinding* e tem maior afinidade com o pó, por ter uma componente polar mais marcada que o PEG20. Uma vez que a etapa de *debinding* não foi estudada para o *feedstock* de aço inoxidável com L1, nem com L2, não é possível caracterizar o desempenho do PEG8. Alguns materiais, depois de prensados, não fornecem uma superfície lisa adequada à medição do ângulo de contacto, como é o caso do PEG e do SA.

A preparação dos *feedstocks* formulados foi acompanhada de uma subida do valor de binário após a estabilização da mistura. O *feedstock* de aço inoxidável com L3 foi o que verificou esta tendência mais tardia. Os *feedstocks* de aço inoxidável com L1 e L2 apresentam estacionariedade do valor do binário durante um intervalo muito reduzido de tempo – 5 minutos. Não foi encontrada uma explicação para este fenómeno.

O ensaio de estabilidade efectuado para os vários *feedstocks* indicou que o Catamold apresenta maior estabilidade relativa ( $\sigma/\mu=2\%$ ), seguido do *feedstock* de aço inoxidável com L3 (5%) e os outros dois tem aproximadamente a mesma variação relativa (11%).

A correcção de Bagley não permitiu a obtenção de resultados coerentes pelo que se optou por desprezar a contribuição de pressão consequência da entrada no capilar. A correcção de Rabinowitsch foi aplicada sem complicações, excepto para o *feedstock* de aço inoxidável com L2. Este apresenta valores de taxa de corte corrigidos muito distintos em função da temperatura.

Os *feedstocks* foram devidamente caracterizados relativamente à influência que a taxa de corte e a temperatura podem ter no valor da viscosidade, contudo os resultados obtidos nem sempre se mostraram muito concordantes. Os parâmetros reológicos dos *feedstocks* de aço inoxidável com L1 e com L2 são os que apresentam maior variabilidade com as condições a que se referem.

Todos os *feedstocks* verificaram comportamento pseudoplástico. O *feedstock* de aço inoxidável com L1 é caracterizado por um expoente da lei de potência reduzido ( $n=0,22$ ), na gama de temperatura entre 160 e 180°C. O *feedstock* de aço inoxidável com L3 e o Catamold têm valores de expoente de 0,62 e 0,57, respectivamente, para as gamas de temperatura estudadas. O valor de expoente relativo ao *feedstock* com L2 é demasiado variável com a temperatura para se poder dizer que é caracterizado por um valor.

A energia de activação que caracteriza o *feedstock* de aço inoxidável com L1 é um pouco dependente da taxa de corte, mas apresenta valores muito reduzidos, o que é favorável. Os *feedstocks* de aço inoxidável com L3 e Catamold são caracterizados por valores de 29 e 15 kJ/mol, apresentando o Catamold menor sensibilidade da viscosidade a variações da temperatura.

## Formulações de Ligante para *Feedstocks* de Aço Inoxidável

O coeficiente de moldabilidade indica que o ligante de aço inoxidável com L1 é o mais adequado para PIM, seguido do *feedstock* com L3 e Catamold. O *feedstock* com L1 apresenta maior variabilidade dos resultados e fracos ajustes da lei de potência e, ainda, impossibilidade de determinar algumas energias de activação. O que é contraditório com a análise feita com base no coeficiente de moldabilidade. Por isso a aplicação deste *feedstock* deve ser feita com o conhecimento de que requer um controlo mais apertado das condições de injeção.

O *feedstock* de aço inoxidável com L3 permitiu uma remoção de grande parte do ligante solúvel num período de tempo reduzido, 1 h. As peças de extrudido não apresentaram fissuras nem deformação. Com isto, o desempenho do *feedstock* com L3 no *debinding* foi muito satisfatório.



## 5. ESTUDO DE *FEEDSTOCK* DE ÓXIDO DE ZIRCÓNIO

Este capítulo integra o estudo reológico de uma mistura de óxido de zircónio com um ligante comercial. Este estudo tem como objectivo a verificação da adequação do comportamento reológico da mistura e uma análise simplificada do desempenho da mistura no processo PIM. Efectuou-se, por isso, a extrusão do *feedstock*, o *debinding* e a sua sinterização.

### 5.1 Procedimento Experimental

#### 5.1.1 Materiais

O pó cerâmico usado foi de óxido de zircónio estabilizado –  $ZrO_2-3\%Y_2O_3$ . O ligante comercial foi o Embemold C da empresa eMBe GmbH, baseado em ceras <sup>[1]</sup>. O *debinding* recomendado para este ligante é realizado em duas etapas: *debinding* aquoso, seguido de remoção térmica, onde a temperatura deve atingir 300°C <sup>[1]</sup>. Após *debinding*, há uma parte do ligante que permanece na peça, sendo esta parte responsável pela manutenção da forma da mesma. Só na sinterização esta parte irá ser eliminada, quando a temperatura ultrapassar os 350°C.

#### 5.1.2 Caracterização de matérias-primas

##### Caracterização térmica

A caracterização térmica foi efectuada segundo o mesmo procedimento apresentado no Capítulo 4. Caracterizou-se o Embemold C e os resultados constam da Tabela 14. O facto de apresentar vários picos de fusão e de cristalização é justificado por se tratar de uma mistura e os vários componentes se manifestarem a diferentes temperaturas.

##### Massa Específica

A determinação da massa específica foi efectuada segundo o procedimento apresentado para o aço inoxidável. No entanto, neste caso, os valores da massa específica eram muito variáveis ao longo das várias medições que o equipamento efectua com a mesma amostra. Este facto levou a concluir que o pó tinha uma humidade considerável, obtendo-se uma massa específica inferior ao valor real. Deste modo, a massa específica foi repetida depois de secar o pó, em estufa a 105 °C, até peso constante. O resultado é apresentado na Tabela 14.

### 5.1.3 Determinação da concentração crítica de sólidos da mistura

A determinação da concentração crítica de sólidos foi feita no reómetro de binário, através da realização de vários ensaios em que se procede a aumentos progressivos da concentração de sólidos (% em volume). Os valores testados foram 39, 44, 46, 49, 52 e 55%.

Tabela 14 – Resultados da caracterização dos materiais utilizados na preparação do *feedstock* de óxido de zircónio.

	Massa específica (g/cm <sup>3</sup> )	Temperatura de fusão (pico DSC) (°C)	Temperatura de cristalização (pico DSC) (°C)	Temperatura de degradação de 1% (°C)
<b>Pó de Óxido de Zircónio</b>	5,703	-	-	-
<b>Embemold C</b>	1,084	61,7; 109,3	95,1; 42,7; 41,1	240

### 5.1.4 Preparação do *feedstock*

A preparação do *feedstock* foi realizada no reómetro de binário, sendo o volume ocupado e a velocidade de rotação dos rotores iguais aos valores aplicados no caso do aço inoxidável (Capítulo 4). As condições em que a mistura foi realizada são apresentadas na Tabela 15. O pó foi previamente seco, para excluir a influência da humidade.

Tabela 15 – Condições de mistura para o *feedstock* de óxido de zircónio.

Reómetro de Binário	
<b><i>T</i> (°C)</b>	40
<b><i>v</i> (rpm)</b>	107:70
<b><i>t</i> (min)</b>	70

### 5.1.5 Caracterização reológica do *feedstock*

Foi realizado, previamente, um ensaio de estabilidade de escoamento do material, para verificar se este sofre alterações com a temperatura ou com a taxa de corte que se impõe. Deste modo, a estabilidade é estudada para a temperatura mais elevada dos ensaios de obtenção de reogramas subsequentes, neste caso 160°C, e para uma taxa de corte de 1000 s<sup>-1</sup>. Esta taxa é constante ao longo de todo o ensaio e monitoriza-se a variação da viscosidade ao longo do tempo.

Tabela 16 – Condições dos ensaios realizados no reómetro capilar para o *feedstock* de óxido de zircónio.

	Reograma	Estudo de Estabilidade	Extrudidos para <i>debinding</i>
$\gamma_a$ (s <sup>-1</sup> )	100, 200, 800, 2000 e 10000	1000	200
$T$ (°C)	140, 150 e 160	160	160
Capilar $D/L$ (mm)	1/30	1/30	2/30

### 5.1.6 Remoção do ligante

O *debinding* foi efectuado segundo as condições apresentadas na Tabela 17. O *debinding* aquoso foi efectuado do mesmo modo que para os materiais à base de aço inoxidável, isto é, usando um banho com temperatura controlada, em que neste caso se introduz um agitador no banho. Optou-se por efectuar a determinação do tempo preferencial de *debinding* aquoso. Interessa remover uma quantidade considerável de ligante num curto período de tempo, para não tornar o processo demasiado moroso. O ligante que não é removido no *debinding* aquoso, será removido no *debinding* térmico.

Tabela 17 – Condições de *debinding* para o *feedstock* de óxido de zircónio.

	<i>Debinding</i> Aquoso	<i>Debinding</i> Térmico
$T$ (°C)	25	Perfil multi-patamar com temperatura máxima 300°C
$v$ (rpm)	900	-
$t$ (h)	30	Aprox. 3 dias
Secagem	Estufa a 60°C até peso constante. 8horas	

### 5.1.7 Sinterização

Esta etapa teve uma duração de aproximadamente 24 horas e nela atingiu-se uma temperatura máxima de 1375°C. O ciclo de temperaturas é escolhido em função do ligante e do pó que se pretende sinterizar, no entanto a temperatura da fase inicial é essencialmente dependente do ligante e a temperatura seguinte dependente do pó. Este ciclo deve ser optimizado, uma vez que variações na temperatura da ordem das dezenas de K podem implicar grandes variações nas peças depois de sinterizadas.

Na sinterização interessa acompanhar as alterações nas dimensões da peça, mas o parâmetro mais importante é a massa específica aparente, determinada pela Lei de Arquimedes. A massa específica é tão relevante, pois permite inferir se a tecnologia

conseguiu atingir o objectivo. Este método consiste na secagem da peça a 100°C, seguida de arrefecimento num excicador e pesagem. A seguir, as peças são inseridas em água fervente durante pelo menos 3 horas e é efectuada nova pesagem. Esta pesagem é realizada com a peça submersa em água destilada. A temperatura da água é registada. Posteriormente a peça de extrudido é seca com um pano húmido e pesada novamente, sem ser submersa.

O aspecto da peça deve ser analisado, de modo a procurar fissuras ou presença de contaminantes. Também é importante acompanhar a retracção linear que a peça experimenta no seu diâmetro.

## 5.2 Resultados e Discussão

### 5.2.1 Concentração crítica de sólidos na mistura

A concentração crítica foi determinada com base na análise da curva que expressa a flutuação do valor do binário nos últimos 5 minutos de cada ensaio (cerca de 300 medições), na medida em que interessa ter a maior concentração de sólidos possível, sem comprometer a estabilização da mistura. O valor é estabelecido como a concentração de sólidos imediatamente anterior à subida acentuada da flutuação<sup>[64]</sup>, identificadora da perda de estabilidade da mistura pó-ligante. Neste caso, com base no gráfico da

Figura 39, estabeleceu-se o valor de 49% como concentração crítica. Esta escolha foi, também, baseada, na prática do CTCV no processamento de materiais semelhantes.

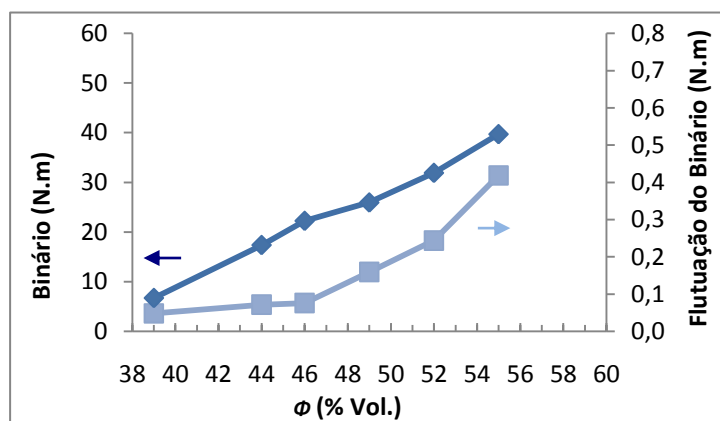


Figura 39 – Análise do binário e sua flutuação para diferentes concentrações de sólidos para o *feedstock* de óxido de zircónio com Embemold C.

Na literatura, a concentração óptima é definida como 2 a 5% inferior ao valor crítico. Assim, seleccionou-se a concentração óptima de 45%, com a qual se elaborou a mistura de *feedstock* e o estudo subsequente.

O binário da mistura com a concentração de sólidos óptima é apresentado na Figura 40. Os últimos 5 minutos são caracterizados por um valor de 20 N.m e o desvio padrão é de 0,07 N.m. A estabilização do valor de binário requer um período de cerca de 50 minutos,



característico de materiais cerâmicos que requerem longos períodos de mistura. O comportamento verificado vai de encontro ao esperado.

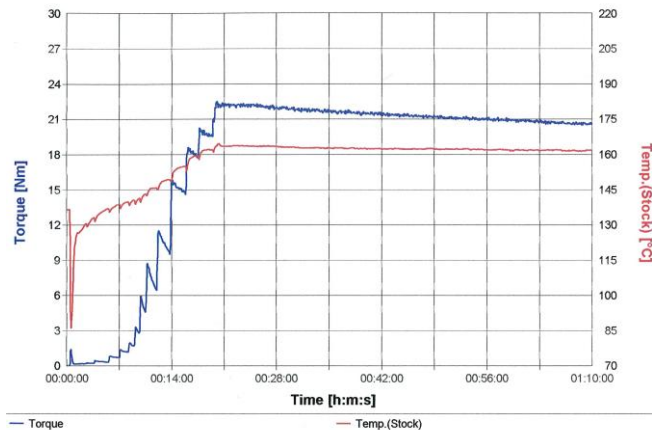


Figura 40 – Análise do binário de mistura para o *feedstock* de óxido de zircônio com Embemold C, com 45% (vol.) de sólidos.

## 5.2.2 Caracterização reológica do *feedstock*

### Estabilidade do *feedstock*

A estabilidade do *feedstock* de óxido de zircônio, a 160°C e com taxa constante de  $1000 \text{ s}^{-1}$ , é apresentada na Figura 41. A sua viscosidade tem um comportamento com alguma flutuação, cujo desvio padrão é de 4,43 Pa.s. Este valor é pouco significativo face à elevada viscosidade do *feedstock*, pois consiste em apenas 2% do valor da viscosidade. Deste modo, é possível concluir que a viscosidade apresenta um comportamento muito estável com o tempo. Este desvio padrão pode estar relacionado com a maior dificuldade que o *feedstock* demonstra em alcançar a estabilidade no ensaio do reómetro de binário.

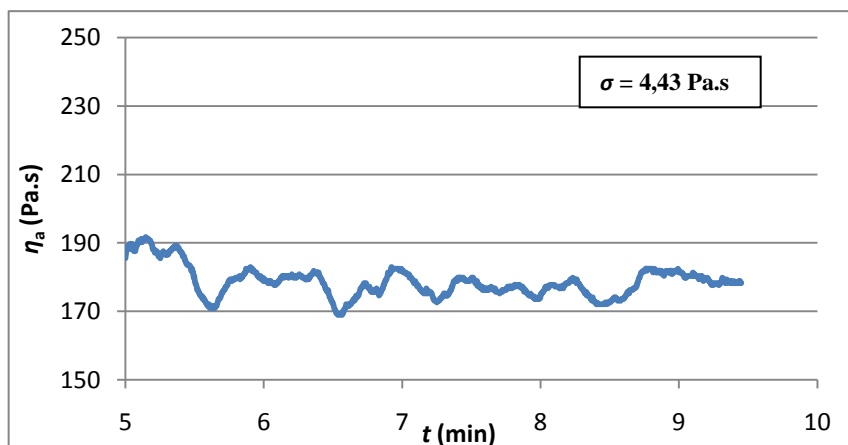


Figura 41 – Estabilidade do *feedstock* de óxido de zircônio com Embemold C.

### Reogramas e ajuste da lei de potência

A Figura 42 apresenta os resultados dos ensaios reológicos efectuados para o *feedstock* de óxido de zircónio. A medição referente à taxa de corte aparente de  $100 \text{ s}^{-1}$  não verifica a mesma tendência que os restantes pontos experimentais, pelo que esta taxa de corte foi excluída na determinação dos parâmetros reológicos. Analisando a figura, é possível concluir que, nos ensaios efectuados para a taxa de corte referida, o comportamento do material está mais próximo do tipo Newtoniano. Uma vez que a lei de potência não permite um ajuste a dados experimentais com alternância do comportamento como se verifica para este *feedstock*, optou-se por excluir esta taxa de corte.

A correcção de Rabinowitsch foi aplicada para este *feedstock*, ilustrando-se um exemplo na Figura 43. Pela análise do reograma apresentado na Figura 44, após efectuada a correcção e exclusão da taxa de  $100 \text{ s}^{-1}$ , verifica-se que o *feedstock* de óxido de zircónio tem comportamento pseudoplástico.

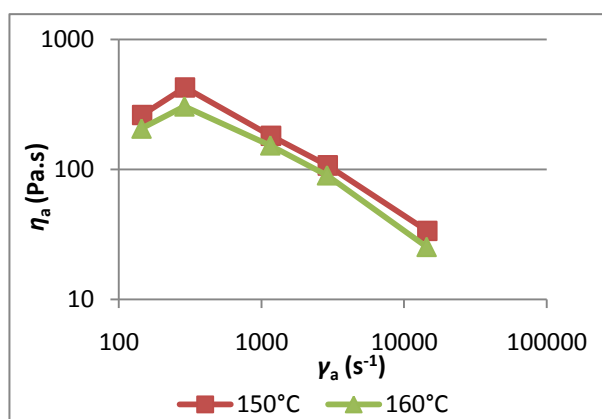


Figura 42 – Relação viscosidade/taxa de corte para *feedstock* de óxido de zircónio com Embemold C (resultados experimentais).

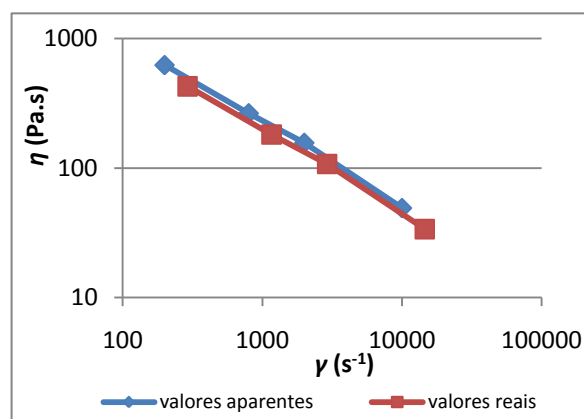


Figura 43 - Exemplo da aplicação da correcção de Rabinowitsch para o *feedstock* de óxido de zircónio com Embemold C, a  $150^\circ\text{C}$ .

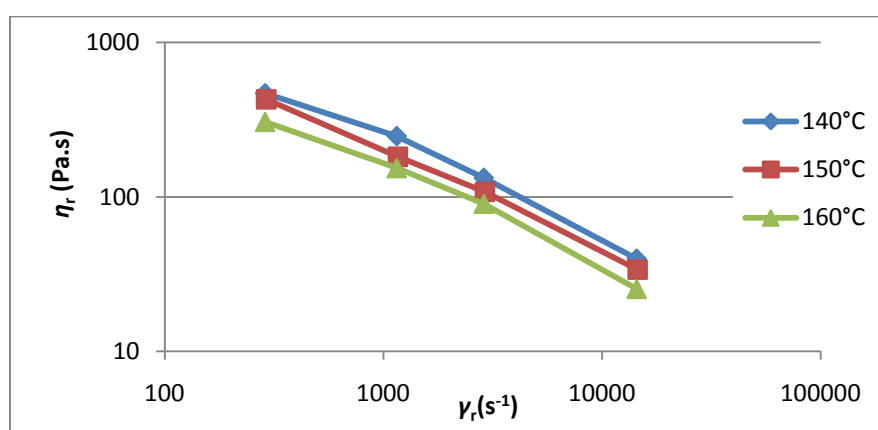


Figura 44 – Curva de escoamento para o *feedstock* de óxido de zircónio com Embemold C.

Os parâmetros reológicos relativos à influência da taxa de corte, determinados para  $160^\circ\text{C}$ , constam da Tabela 18. O valor do expoente obtido foi muito consistente para as

## Estudo de um *Feedstock* de Óxido de Zircónio

diferentes condições de temperatura (ver Anexo B); o valor médio é de 0,35. Este valor caracteriza o comportamento do *feedstock* de óxido de zircónio na gama de temperaturas e taxas de corte abrangidas neste estudo. O ajuste da lei de potência é muito aceitável, por ter um coeficiente de correlação de 0,99.

Tabela 18 - Parâmetros de ajuste da lei de potência para o *feedstock* de óxido de zircónio.

$T$ (°C)	$n$	$K_0$ (Pa.s <sup>n</sup> )	$R^2$
150	0,35	17284	0,992

### Energia de activação

O comportamento do *feedstock* de óxido de zircónio, quando sujeito a variações na temperatura, vai de encontro ao esperado, como é visível na Figura 45. O facto de os resultados experimentais apresentarem boa linearidade é desejável, contudo os parâmetros determinados apresentam alguma variabilidade.

Analisando a Tabela 19 é possível concluir que o valor da energia de activação é de 35 kJ/mol para a recta referente à taxa de corte de 1151 s<sup>-1</sup>. Para outras taxas de corte, este valor apresenta alguma variação mas a ordem de grandeza mantém-se (ver Anexo B), indicando que o *feedstock* apresenta grosso modo a mesma sensibilidade da viscosidade a variações na temperatura. O ajuste da lei de Arrhenius apresentado é aceitável.

O coeficiente de moldabilidade não é muito útil, uma vez que não existe necessidade de efectuar comparações entre *feedstocks*. No entanto, este *feedstock* encontra-se devidamente caracterizado na gama de temperatura e taxa de corte inicialmente definidas. Para estas condições, os seus parâmetros reológicos apresentam valores concordantes (ver Anexo B), o que evidencia que o *feedstock* tem comportamento pseudoplástico para todas as temperaturas estudadas. Contudo, a sensibilidade da viscosidade à temperatura é um pouco dependente da taxa de corte.

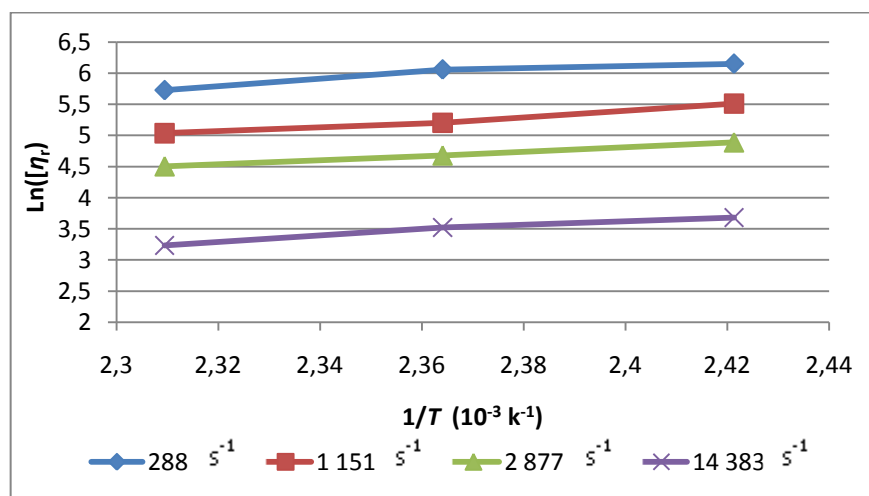


Figura 45 – Gráfico de Arrhenius para o *feedstock* de óxido de zircónio.

Tabela 19 - Parâmetros do ajuste da equação de Arrhenius para o *feedstock* de óxido de zircónio.

$\gamma_r$ (s <sup>-1</sup> )	$E_a$ (kJ/mol)	$\eta_0$ (10 Pa.s)	$R^2$
1151	35,499	0,008	0,976

### 5.2.3 Remoção do ligante

Na etapa de *debinding* aquoso é feita a remoção do componente hidrossolúvel, enquanto na etapa de *debinding* térmico se remove uma parte do ligante restante.

O *debinding* aquoso foi efectuado para peças de extrudido do *feedstock* de óxido de zircónio com Embemold C, recolhidas no reómetro capilar, e os resultados são apresentados na Figura 46. A quantidade mássica total de ligante no *feedstock* de óxido de zircónio é de 18,8%. Desconhece-se a fracção do ligante que é hidrossolúvel, por se tratar de um ligante comercial. Por isso, utilizou-se para referência a remoção de ligante conseguida ao final de 30 horas (tempo máximo), de valor 8,3 % de perda de massa e que representa uma remoção de 44% do ligante existente. Deste modo, ao fim de 8 horas consegue-se uma remoção de mais de 90% do ligante passível de ser removido nesta etapa (os 44%), isto é, ocorre uma remoção de 40% do ligante total. Este período foi estabelecido, neste trabalho, como o tempo de imersão preferencial. Os resultados de *debinding* aquoso de 8 h são apresentados na Figura 47, onde é evidenciada a boa reprodutibilidade dos resultados, comprovada pelo reduzido valor de desvio padrão – 1,7%.

No *debinding* térmico, também apresentado na Figura 47, consegue-se em média uma remoção de 51,3% do ligante, o que perfaz uma perda de 91% de ligante Embemold C no *debinding* (nas 2 etapas).

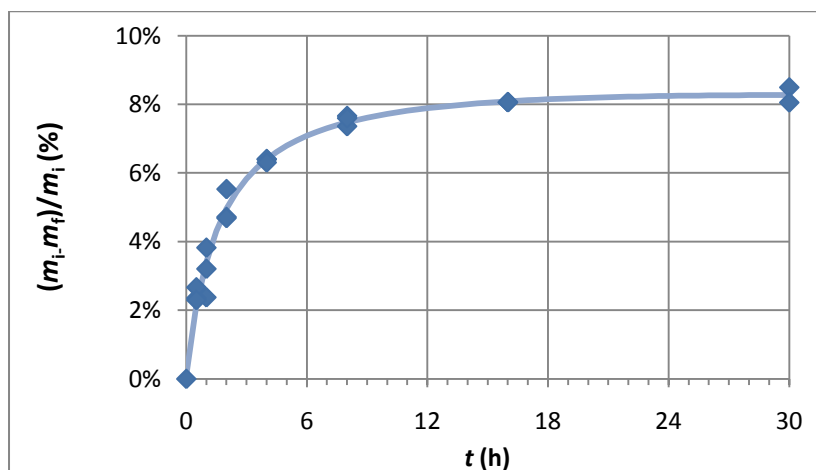


Figura 46 – Perda de massa da peça com *feedstock* de óxido de zircónio com Embemold C em função do tempo de imersão no banho.

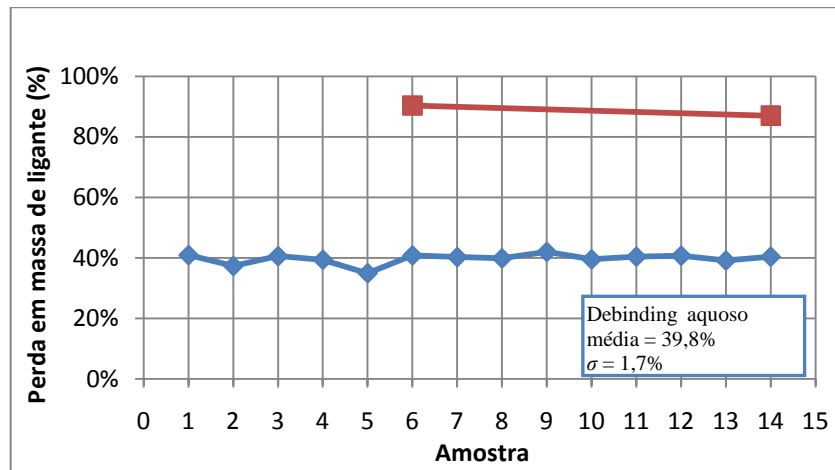


Figura 47 - Remoção do ligante para várias peças com *feedstock* de óxido de zircónio com Embemold C – *debinding* aquoso e térmico.

A geometria da peça é um factor importante na etapa de remoção do ligante, pelo que a geometria dos extrudidos, cilíndricos e de diâmetro reduzido (2mm), facilitou em grande parte este processo<sup>[65]</sup>.

#### 5.2.4 Sinterização

Após a sinterização das peças efectuou-se a caracterização do material, constando os resultados obtidos da Tabela 20.

A sinterização foi acompanhada de uma perda de massa média de 15%, o que consiste no ligante restante. A perda de massa total é um pouco superior a 100%, o que se deve à possibilidade de o pó perder alguma massa, quando é submetido a elevadas temperaturas. Como se verifica nas Figuras 48 e 49, as peças têm bom acabamento, com ausência de fissuras. A retracção linear foi medida em cinco peças, aplicando a equação 2-2 para os valores de diâmetro das peças (anteriores e posteriores à etapa de sinterização). Obteve-se um valor médio de 22% de redução.

Determinou-se para 14 peças a massa específica do *bulk* e aparente. A massa específica aparente considera o volume de sólido e o volume da porosidade fechada, enquanto a massa específica do *bulk* é determinada com o volume do sólido e da porosidade total (porosidade aberta e fechada). A variação verificada entre as diferentes pesagens para cada peça evidencia a existência de dois tipos de porosidade, aberta e fechada. As peças de extrudido apresentam em média 18% de porosidade total e apenas 3% de porosidade fechada.

Os valores de massa específica podem depender da temperatura e tempo de sinterização e do grau de compactação, porque o processamento vai ter influência nos poros formados. Pretende-se que as peças tenham baixa porosidade, pois a porosidade pode afectar, por exemplo, a resistência da peça.

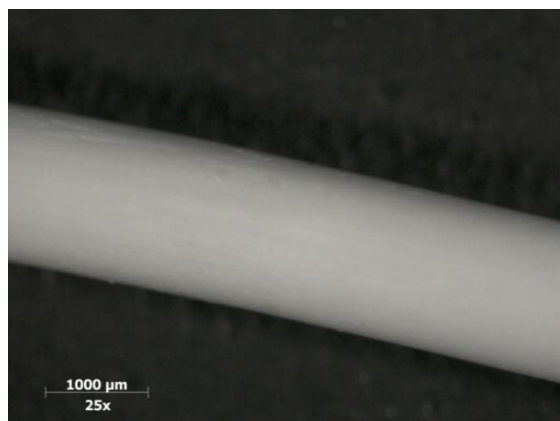


Figura 48 – Extrudidos de óxido de zircónio com Embemold C, recolhidos no reómetro capilar, observados à lupa. (25x)

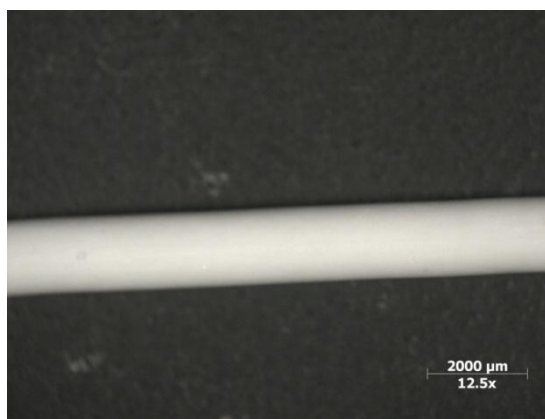


Figura 49 - Extrudidos de óxido de zircónio com Embemold C, recolhidos no reómetro capilar, observados à lupa. (12,5x).

Tabela 20 – Caracterização dos extrudidos de óxido de zircónio com Embemold C depois da sinterização.

	Valor
Perda de massa média (%)	15
Retracção linear (no diâmetro) (%)	22
Massa específica aparente (g/cm <sup>3</sup> )	5,89 ± 0,02
Massa específica do <i>bulk</i> (g/cm <sup>3</sup> )	4,96 ± 0,05
Porosidade aberta (%)	15
Porosidade fechada (%)	3

### 5.3 Conclusão

Os objectivos do estudo de *feedstock* de óxido de zircónio com Embemold C foram atingidos e a sua caracterização foi devidamente realizada. Este apresentou estabilidade no reómetro de binário, bem como no ensaio efectuado para o efeito no reómetro capilar, indicando que a mistura apresenta boa homogeneidade.

A concentração óptima de sólidos determinada foi de 45% e o *feedstock* com esta concentração de sólidos é caracterizado por uma viscosidade elevada. O *feedstock* apresentou, ainda, boa estabilidade, cuja variação relativa da viscosidade é de apenas 2%.

O *feedstock* de óxido de zircónio com Embemold C apresentou um comportamento próximo do Newtoniano para o intervalo de taxa de corte entre 100 e 200 s<sup>-1</sup>. Este valor foi excluído para não desviar os resultados da caracterização reológica. O *feedstock* em causa é caracterizado por um valor de expoente da lei de potência de 0,35 e uma energia de activação de 35 kJ/mol. A viscosidade é muito sensível à taxa de corte, mas em relação à temperatura a dependência da viscosidade é menos significativa, como foi comprovado nos reogramas.

## Estudo de um *Feedstock* de Óxido de Zircónio

O *feedstock* de óxido de zircónio com Embemold C mostrou bom desempenho nas etapas de *debinding* e sinterização. O *debinding* aquoso foi um pouco lento, sendo necessárias 8 horas para remover 40% do ligante total, mas foi conseguido sem o aparecimento de defeitos nas peças. O *debinding* térmico permitiu remover mais 51% de ligante presente nas peças. As peças, após a sinterização, tinham um bom aspecto superficial e, pelos cálculos efectuados, o ligante foi removido com eficácia.





## 6. ESTUDO DE *FEEDSTOCKS* DE CARBONETO DE TUNGSTÉNIO

Neste capítulo efectua-se o estudo comparativo de dois *feedstocks* de carboneto de tungsténio baseados em dois ligantes diferentes, um formulado e outro de origem comercial. O objectivo é caracterizar o comportamento reológico e determinar qual a sua adequação para ser utilizado na tecnologia PIM. Estendeu-se o estudo ao *debinding* para verificar algum impacto negativo dos ligantes neste processo.

### 6.1 Procedimento experimental

#### 6.1.1 Materiais

##### Carboneto de Tungsténio

O pó utilizado é um compósito de grãos de carboneto de tungsténio numa matriz metálica de cobalto, sendo este último o composto que possibilita a sinterização. O cobalto reveste as partículas de carboneto de tungsténio e desempenha a função de ligante. A Figura 50 apresenta a geometria irregular que caracteriza as partículas do material usado.

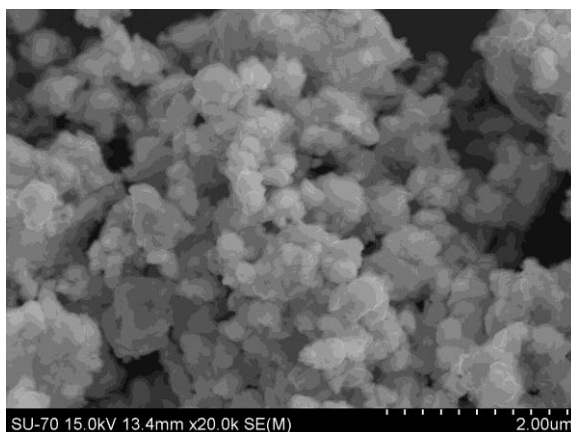


Figura 50 – Partículas de pó de carboneto de tungsténio (WC0.8Co8), captada por microscópio electrónico de varrimento.

##### Ligante L3

Este ligante foi também usado no estudo de *feedstocks* com aço inoxidável. A sua composição e características estão apresentadas no Capítulo 4.

##### Siliplast HE

O Siliplast HE é um ligante fornecido pela Zschimmer & Schwartz, constituído à base de um poliálcool, com poliolefinas e etileno acetato de vinil<sup>[1]</sup>. Como o poliálcool é formado a partir da modificação de açúcares, o ligante é parcialmente solúvel em água. O *debinding*

aquoso com temperatura entre 50 e 70°C permite a remoção de praticamente toda a fracção solúvel<sup>[1]</sup>.

### 6.1.2 Caracterização de matérias-primas

A caracterização dos materiais foi efectuada segundo o procedimento apresentado no capítulo 4. Tal como no caso do óxido de zircónio, houve necessidade de efectuar secagem do pó para a determinação da massa específica. O ligante L3 não dispõe de resultados de caracterização térmica uma vez que os seus componentes foram caracterizados individualmente no capítulo 4. Os resultados da caracterização dos materiais são apresentados na Tabela 21.

Tabela 21 – Resultados da caracterização dos materiais usados na preparação dos *feedstocks* de carboneto de tungsténio.

	Massa específica (g/cm <sup>3</sup> )	Temperatura de fusão (pico DSC) (°C)	Temperatura de cristalização (pico DSC) (°C)	Temperatura de degradação de 1% (°C)
<b>Carboneto de Tungsténio</b>	13,70	-	-	-
<b>Siliplast HE</b>	1,23	120,8	105,9	221
<b>Ligante L3</b>	1,11	-	-	-

### 6.1.3 Determinação da concentração crítica de sólidos da mistura

A determinação da concentração crítica de sólidos é feita no reómetro de binário, através da realização de vários ensaios em que se formulam várias misturas com diferentes concentrações de sólidos. Os valores testados foram 48, 50, 52, 54, 55, 56, 58 e 60% (vol.).

### 6.1.4 Preparação do *feedstock*

Os *feedstocks* de carboneto de tungsténio foram preparados segundo as condições apresentadas na Tabela 22. O volume de câmara de mistura ocupado e a velocidade de rotação das pás é idêntico ao procedimento efectuado no Capítulo 4.

O *feedstock* de carboneto de tungsténio com L3 foi formulado recorrendo às composições mássicas e volumétricas apresentadas no Capítulo 4.

Tabela 22 – Condições de mistura para os *feedstocks* de carboneto de tungsténio.

<b>Reómetro de Binário</b>	
<b><i>T</i> (°C)</b>	155
<b><i>v</i> (rpm)</b>	107:70
<b><i>t</i> (min)</b>	30

### 6.1.5 Caracterização reológica do *feedstock*

A caracterização reológica foi realizada no reómetro capilar para ambos os *feedstocks*, conforme indicado na Tabela 23. Neste equipamento procede-se, ainda, ao estudo da estabilidade da mistura, num ensaio com taxa do corte constante, e produzem-se peças de extrudido.

Tabela 23 – Condições dos ensaios realizados no reómetro capilar para os *feedstocks* de carboneto de tungsténio.

	<b>Reograma</b>	<b>Estudo de Estabilidade</b>	<b>Extrudidos</b>
<b><math>\gamma_a</math> (s<sup>-1</sup>)</b>	100, 200, 800, 2000 e 10000	1000	800
<b><i>T</i> (°C)</b>	140, 160 e 180	180	160
<b>Capilar <i>D/L</i> (mm)</b>	1/30	1/30	2/30

### 6.1.6 Remoção do Ligante

Verificou-se o desempenho dos *feedstocks* de carboneto de tungsténio no *debinding* aquoso, para as condições apresentadas na Tabela 24. A secagem, efectuada de modo a proteger as peças da oxidação do ar (com vácuo), foi realizada até a massa constante das peças.

Tabela 24 – Condições de *debinding* para os *feedstocks* de carboneto de tungsténio.

<b><i>Debinding</i> Aquoso</b>	
<b><i>T</i> do banho (°C)</b>	50
<b><i>v</i> (rpm)</b>	Sem agitação
<b>Secagem</b>	80°C e 200 mbar.a

## 6.2 Resultados e Discussão

### 6.2.1 Concentração crítica de sólidos na mistura

Na Figura 51 são apresentados os valores médios e desvio-padrão do binário na zona de estado estacionário de binário, correspondente aos últimos 5 minutos de mistura do *feedstock* de carboneto de tungsténio com L3 no reómetro de binário. Pela tendência da curva de desvio-padrão de binário, medida da flutuação do binário, estabeleceu-se como CPVC o valor 54%, por se tratar do valor que antecede a subida acentuada da flutuação. Seguindo a literatura, que indica que o valor óptimo deve situar-se entre 2 a 5% abaixo do valor crítico, optou-se por utilizar uma concentração óptima de 51% (vol.) de sólidos.

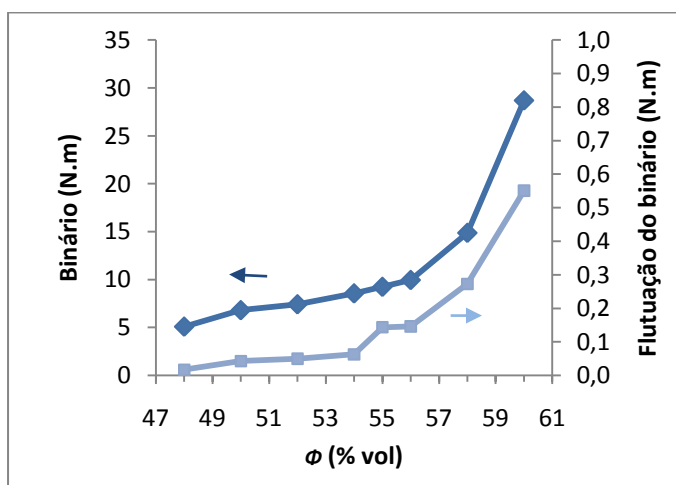


Figura 51 - Análise do binário e sua flutuação para diferentes concentrações de sólidos para o *feedstock* de carboneto de tungsténio com L3.

Como ilustrado na Figura 52, o *feedstock* de carboneto de tungsténio com Siliplast HE não atinge um estado estacionário de binário nem para as concentrações de sólidos mais baixas (48%), pelo que a metodologia descrita anteriormente não é aplicável (comparar com as curvas de binário do *feedstock* de carboneto de tungsténio com L3, no Anexo C).

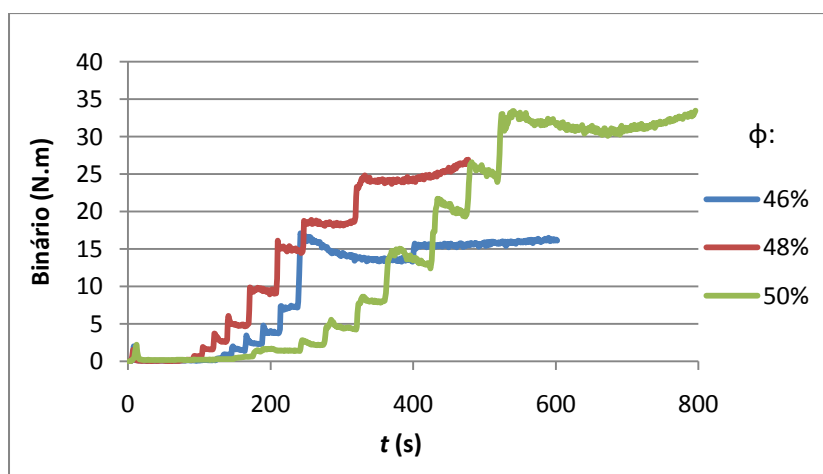


Figura 52 - Curvas do binário de mistura para o *feedstock* de carboneto de tungsténio com Siliplast HE.

A concentração crítica de sólidos de um *feedstock* é em maior parte dependente do pó, mas pode depender de outros factores como o ligante ou as condições de mistura<sup>[1]</sup>. As características do pó influenciam marcadamente o seu empacotamento máximo, do qual depende a concentração crítica<sup>[1-2]</sup>. O ligante pode afectar este parâmetro na medida em que pode alterar a química à superfície das partículas. Assim, optou-se por prosseguir as restantes etapas do estudo com este *feedstock* usando a mesma concentração de sólidos definida para o *feedstock* de carboneto de tungsténio com L3.

O binário de mistura do *feedstock* de carboneto de tungsténio com L3, apresentado na Figura 53, estabiliza rapidamente após a adição da totalidade do pó, demorando cerca de 5 minutos. O valor de binário da mistura que caracteriza a zona de estabilidade é de 7,4 N.m.

Conforme se verifica na Figura 54, para o *feedstock* de carboneto de tungsténio com Siliplast HE o valor de binário da mistura, com 51% (vol.) sólidos, é de 36 N.m, que posteriormente verifica um aumento. Este *feedstock* apresenta uma viscosidade superior comparativamente ao *feedstock* com L3 (binário de 7 N.m), repercutindo-se isso numa subida significativa da temperatura 182°C face ao valor de *set-point* de 155°C.

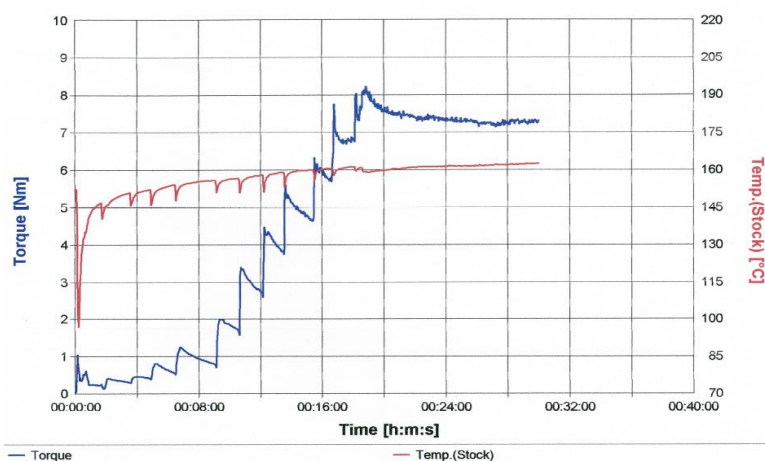


Figura 53 – Análise do binário de mistura para o *feedstock* de carboneto de tungsténio com L3, com 51% (vol) de sólidos.

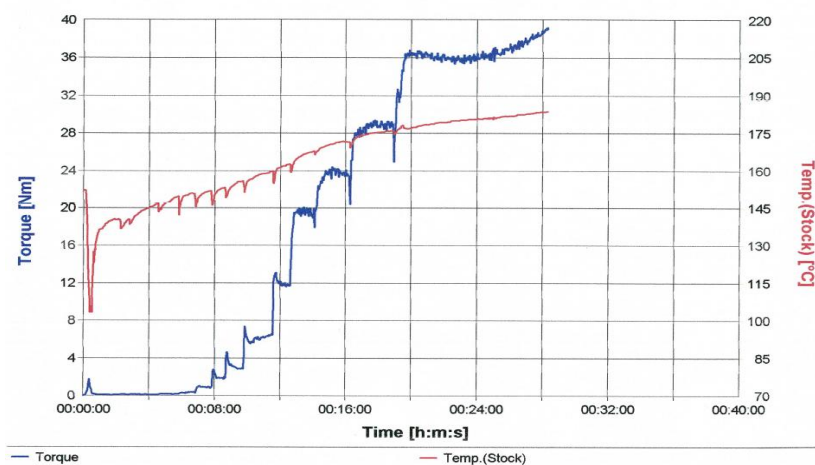


Figura 54 - Análise do binário de mistura para o *feedstock* de carboneto de tungsténio com Siliplast HE, com 51% (vol) de sólidos.

## 6.2.2 Caracterização reológica do *feedstock*

### Estabilidade da mistura

O *feedstock* de carboneto de tungsténio com L3 verifica um valor de viscosidade muito estável durante um período de sensivelmente 3 minutos, como ilustrado na Figura 55. O desvio padrão da viscosidade no intervalo apresentado na figura é de 0,84 Pa.s, o que em termos relativos representa apenas 2% do valor da viscosidade.

A medição de estabilidade do *feedstock* de carboneto de tungsténio com Siliplast HE é apresentada na Figura 56 e apresenta alguma variação, quantificada por um desvio padrão da viscosidade de 4,98 Pa.s. No entanto, comparativamente ao valor da viscosidade, esta variação representa menos de 1%.

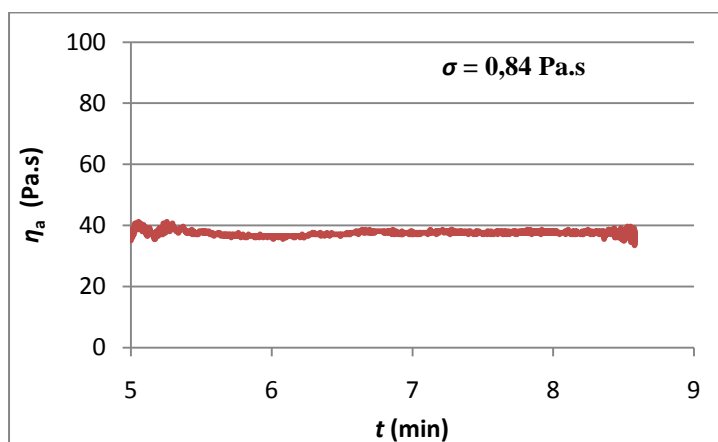


Figura 55 – Estabilidade do *feedstock* de carboneto de tungsténio com L3, a 180°C.

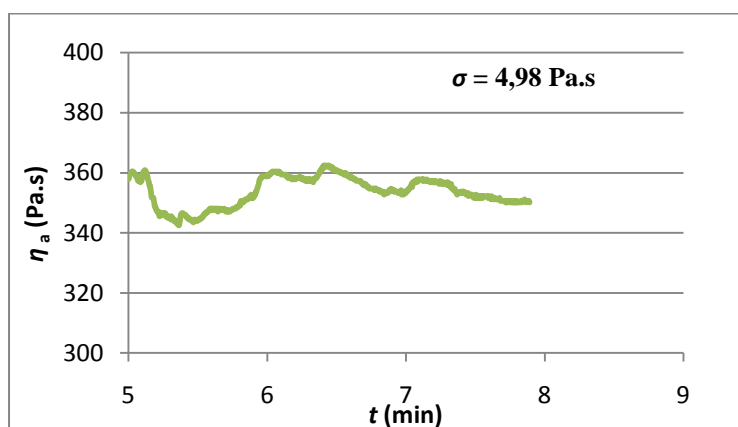


Figura 56 – Estabilidade do *feedstock* de carboneto de tungsténio com Siliplast HE, a 180°C.

### Reogramas e ajuste da lei de potência

Nas Figuras 57 e 58, estão apresentados os resultados da aplicação da correcção de Rabinowitsch efectuada para os dois *feedstocks*. O *feedstock* de carboneto de tungsténio com L3 apresenta uma ténue diferença entre as curvas aparente e real, o que é consistente com um

comportamento próximo do Newtoniano. Analisando a Figura 59, o *feedstock* de carboneto de tungsténio com L3 apresenta definitivamente um comportamento tendencialmente Newtoniano para todas as temperaturas analisadas. Esta tendência é caracterizada por uma viscosidade em função da taxa de corte sensivelmente constante, com valor a 160°C de  $42 \pm 7$  Pa.s.

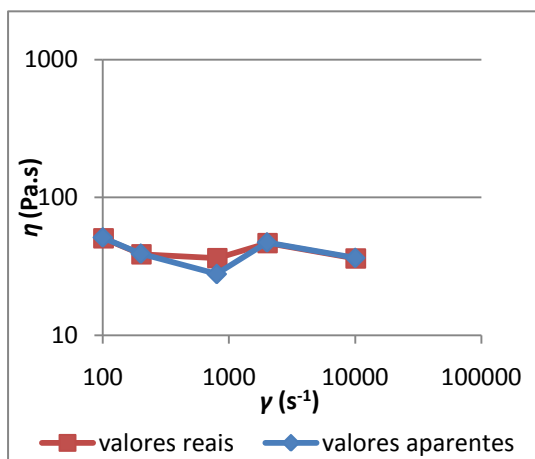


Figura 57 – Exemplo da aplicação da correção de Rabinowitsch para o *feedstock* de carboneto de tungsténio com L3, a 160°C.

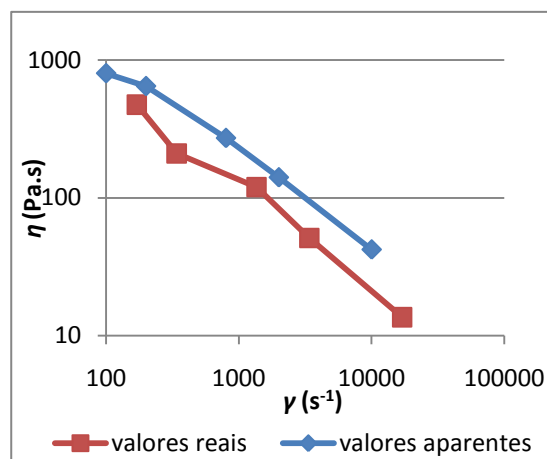


Figura 58 - Exemplo da aplicação da correção de Rabinowitsch para o *feedstock* de carboneto de tungsténio com Siliplast HE, a 160°C.

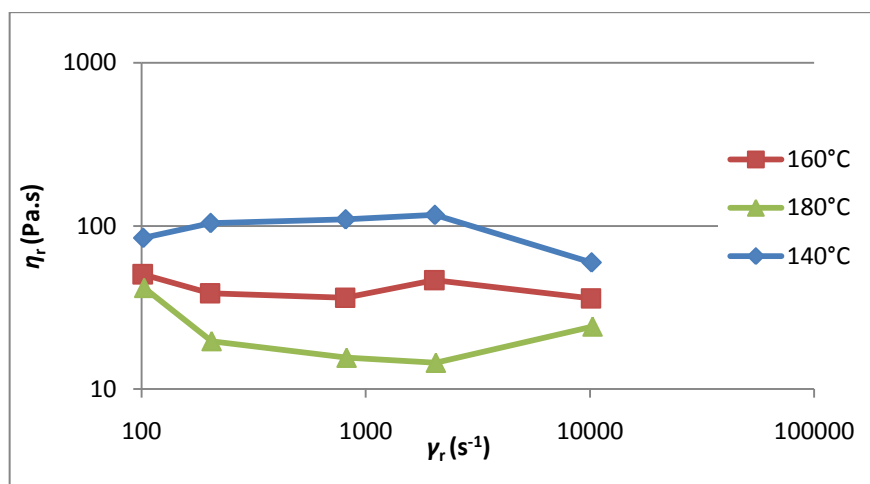


Figura 59 - Curva de escoamento para o *feedstock* de carboneto de tungsténio com L3.

O *feedstock* de carboneto de tungsténio com Siliplast HE, na Figura 60, apresenta um comportamento pseudoplástico para as diferentes temperaturas estudadas. As curvas a 160 e 180 °C são praticamente coincidentes, o que não era esperado. A falta de concordância entre réplicas levou à não apresentação de pontos referentes a algumas das taxas de corte analisadas. Este facto pode dever-se à falta de homogeneidade que este *feedstock* apresenta no ensaio de réometro de binário.

## Estudo de *Feedstocks* de Carboneto de Tungsténio

Pela análise dos parâmetros de caracterização reológica a 160°C, na Tabela 25, é possível comprovar que de facto o comportamento do *feedstock* de carboneto de tungsténio com L3 se encontra muito próximo de comportamento Newtoniano, uma vez que  $n$  se aproxima da unidade ( $n=0,96$ ). Em oposição, o *feedstock* de carboneto de tungsténio com Siliplast HE afasta-se muito deste comportamento, porque o valor do expoente é de 0,26, o que significa que a viscosidade é muito sensível a variações na taxa de corte. Na Figura 61, é possível verificar uma boa concordância entre os valores obtidos para as diferentes temperaturas. Os ajustes obtidos são satisfatórios, mas o *feedstock* de Siliplast HE apresenta um ajuste menos favorável.

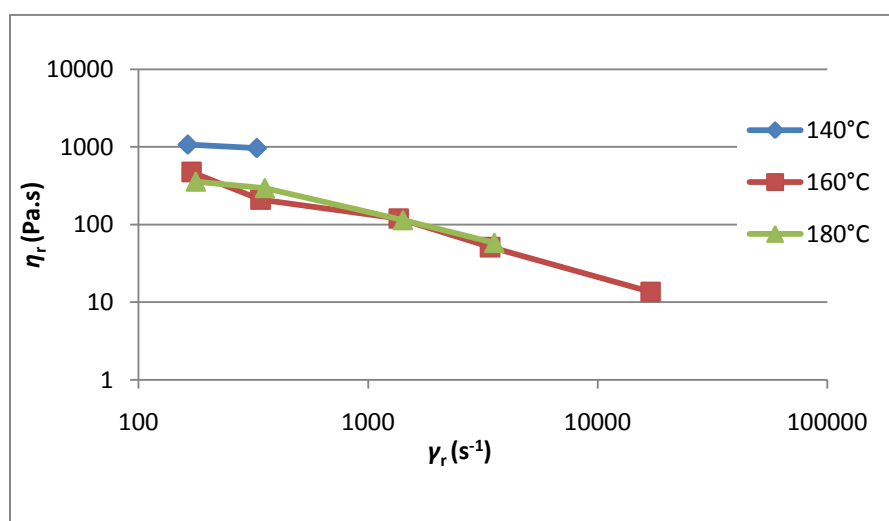


Figura 60 – Curva de escoamento para o *feedstock* de carboneto de tungsténio com Siliplast HE.

Tabela 25 - Parâmetros de ajuste da lei de potência para os *feedstocks* de carboneto de tungsténio, a 160°C.

	$n$	$K_0$ (Pa.s <sup><math>n</math></sup> )	$R^2$
<b>L3</b>	0,96	54,601	0,994
<b>Siliplast HE</b>	0,26	19,575	0,877

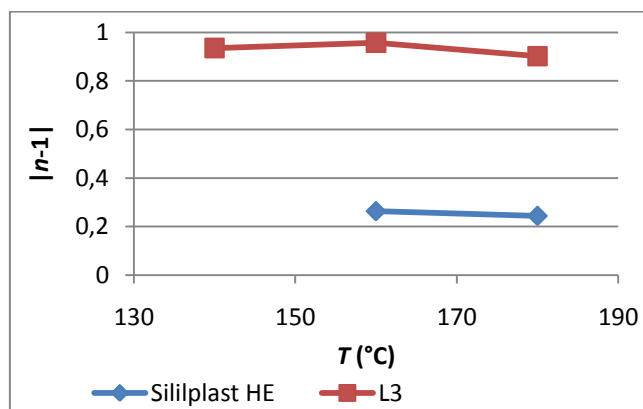


Figura 61 – Variação do expoente da lei de potência com a temperatura para os *feedstocks* de carboneto de tungsténio.



### Energia de activação

A Figura 62 apresenta o gráfico de Arrhenius do *feedstock* de carboneto de tungsténio com L3. A recta referente a  $101 \text{ s}^{-1}$  demonstra uma menor sensibilidade da viscosidade a variações da temperatura, que também é verificada na Figura 59. O mesmo acontece para a taxa de corte de  $10110 \text{ s}^{-1}$ .

O comportamento do *feedstock* de carboneto de tungsténio com Siliplast HE é apresentado na Figura 63. Para a taxa de  $340 \text{ s}^{-1}$ , o ajuste da regressão linear é pobre, o que se deve ao facto de, para esta taxa de corte, a viscosidade a  $180^\circ\text{C}$  ser superior ao valor de  $160^\circ\text{C}$ . Uma vez que esta variação é pouco significativa, atribui-se a um erro de medição. Não é possível tirar conclusões muito abrangentes, pela falta de dados de outras taxas.

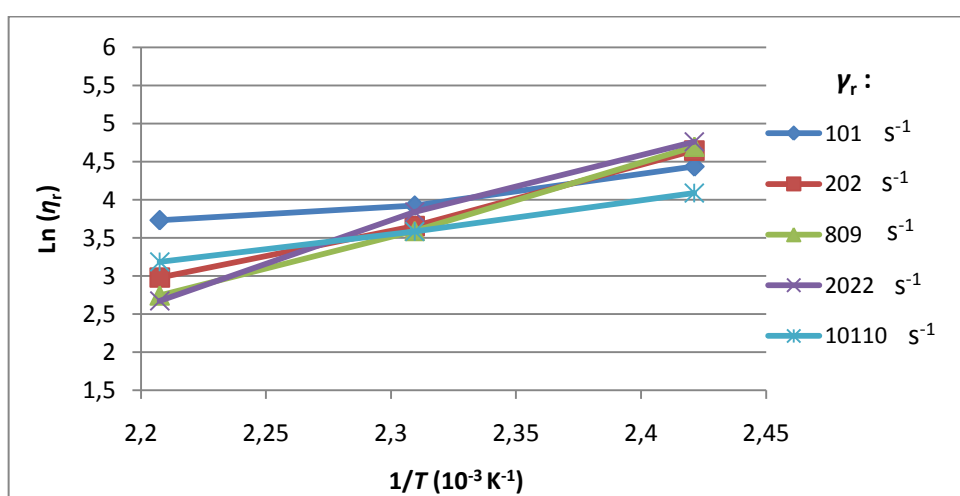


Figura 62 - Gráfico de Arrhenius para o *feedstock* de carboneto de tungsténio com L3.

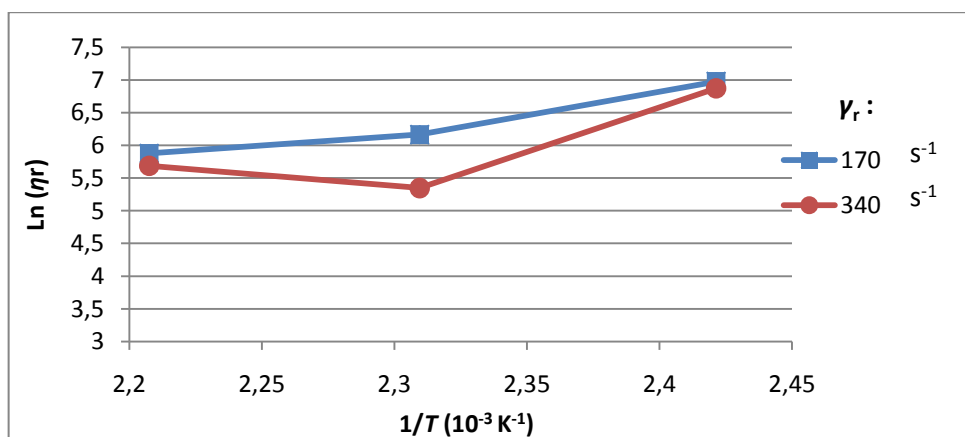


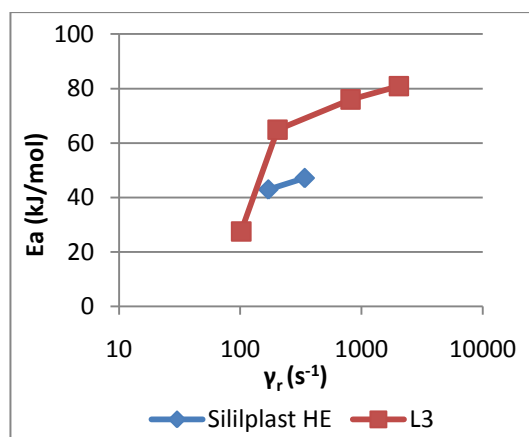
Figura 63 - Gráfico de Arrhenius para o *feedstock* de carboneto de tungsténio com Siliplast HE.

Analisando os parâmetros que medem a influência da temperatura, apresentados na Tabela 26, é possível perceber que esta análise é contraditória. Isto porque, para a taxa aparente de  $100 \text{ s}^{-1}$ , o *feedstock* com L3 apresenta menor valor de energia de activação, sendo

mais atractivo nestas condições. No entanto, para a taxa aparente de  $200 \text{ s}^{-1}$ , o *feedstock* com Siliplast HE aparenta ser menos sensível a variações da temperatura e é, por isso, mais atractivo para PIM. Estes resultados são inconclusivos porque, em primeiro lugar, estas taxas de corte são demasiado baixas para serem utilizadas na previsão do comportamento na injeção. E, ainda, porque para estas taxas de corte há indicadores que originam uma certa desconfiança nos resultados, como o caso do *feedstock* L3, que tem uma tendência diferente para  $100 \text{ s}^{-1}$ , e o *feedstock* Siliplast HE, que tem um ajuste muito fraco ( $R^2 = 0,57$ ) para  $200 \text{ s}^{-1}$ . A figura 64 é útil para constatar que o valor de energia de activação do *feedstock* L3 para  $200 \text{ s}^{-1}$  é mais razoável que o correspondente a  $100 \text{ s}^{-1}$ . No anexo C são apresentados os resultados de todas as regressões lineares efectuadas.

**Tabela 26 - Parâmetros de ajuste da equação de Arrhenius para os *feedstocks* de carboneto de tungsténio, para as taxas aparentes de 100 e 200  $\text{s}^{-1}$ .**

	$\gamma_r$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$E_a$ (kJ/mol)	$\eta_o$ ( $10^{-4}$ Pa.s)	$R^2$
<b>L3</b>	102	27,504	267	0,947
	203	64,927	0,00615	0,993
<b>Siliplast HE</b>	170	42,961	36,58	0,942
	340	47,179	7,81	0,574



**Figura 64 – Variação da energia de activação do escoamento com a taxa de corte real.**

### Coefficiente de moldabilidade

Conforme discutido anteriormente, o *feedstock* de carboneto de tungsténio com Siliplast HE reúne condições favoráveis quanto à variação da viscosidade com a taxa de corte, uma vez que apresenta um valor inferior de  $n$ . Contudo, este *feedstock* não se encontra devidamente caracterizado quanto à influência que a temperatura tem sobre a viscosidade. Este tem uma viscosidade superior quando comparado com o *feedstock* de carboneto de tungsténio com L3, o que baixa o valor de coeficiente de moldabilidade que o caracteriza. No entanto, sabe-se que em alguns casos uma viscosidade superior pode ser favorável, na medida em que evita o fenómeno de segregação do pó.

Conforme apresentado na Tabela 27, as dificuldades encontradas, na determinação dos parâmetros da lei de Arrhenius, repercutiram-se na determinação do coeficiente de moldabilidade. Deste modo, este parâmetro não é fiável para aferir a adequabilidade destes *feedstocks* de carboneto de tungsténio para PIM.

Contudo, é relevante lembrar que se estão a comparar taxas de corte reais um pouco distantes e que é necessário algum cuidado a efectuar comparações em gamas diferentes de valores.

Tabela 27 – Coeficientes de moldabilidade para os *feedstocks* de carboneto de tungsténio, a 160°C.

	$\gamma_r$ (s <sup>-1</sup> )	$\eta'_0$ (Pa.s)	$\alpha_{STV}$ (10 <sup>-6</sup> m <sup>2</sup> /(N.s.K))
<b>L3</b>	102	51	0,384
	203	39	0,139
<b>Siliplast HE</b>	170	475	0,300
	304	209	0,618

### 6.2.3 Remoção de ligante

De um modo geral, as peças, de ambos os *feedstocks*, adquirem um bom acabamento superficial, sem apresentar fissuras. Comparando as figuras 65 e 66, é possível verificar que no caso do *feedstock* de carboneto de tungsténio com Siliplast HE ocorre uma maior percentagem de perda de massa. Isto indica que o ligante Siliplast HE apresenta uma fracção solúvel em água superior e, ainda, uma maior velocidade de remoção. O que é confirmado quando se determina o tempo preferencial de *debinding*, que corresponde à remoção de 90% (em massa) do ligante solúvel. A Tabela 28 indica que para o *feedstock* de carboneto de tungsténio com Siliplast HE este tempo é de apenas 1 hora, enquanto o *feedstock* de carboneto de tungsténio com L3 necessita de 2,5 horas. A remoção de ligante é mais bem sucedida no *feedstock* com Siliplast HE, no entanto, isto não inviabiliza o *feedstock* com L3, que tem também resultados muito satisfatórios.

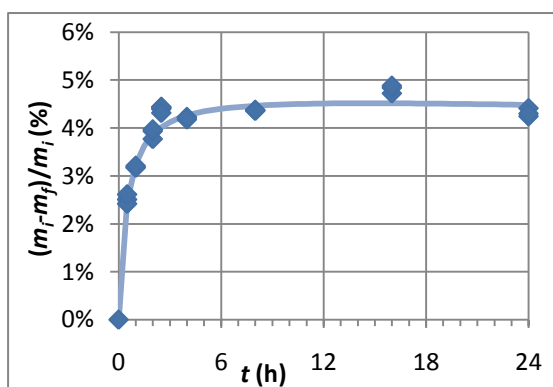


Figura 65 – Perda de massa das peças com *feedstock* de carboneto de tungsténio com L3.

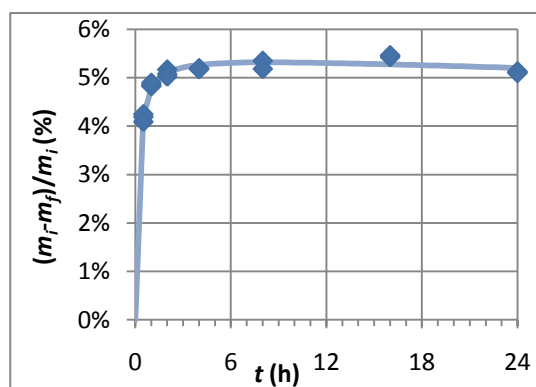


Figura 66 – Perda de massa das peças com *feedstock* de carboneto de tungsténio com Siliplast HE

Tabela 28 – Remoção do ligante no tempo preferencial de imersão no banho.

	Tempo preferencial (h)	Remoção de ligante (%)
<b>L3</b>	2,5	61
<b>Siliplast HE</b>	1	68

### 6.3 Conclusão

Os objectivos deste capítulo foram atingidos, no entanto a caracterização reológica não abrange a gama de temperaturas e taxas de corte inicialmente definidas. Determinou-se que o *feedstock* de carboneto de tungsténio com L3 tem comportamento essencialmente Newtoniano, enquanto o *feedstock* com Siliplast HE apresenta comportamento pseudoplástico, sendo caracterizados por  $n=0,96$  e  $n=0,26$ , respectivamente. O *feedstock* com Siliplast HE foi, assim, considerado mais adequado para PIM. A determinação da energia de activação não foi conclusiva.

O *feedstock* de carboneto de tungsténio com Siliplast HE teria uma fracção crítica de sólidos um pouco inferior ao valor determinado para o *feedstock* com L3, avaliando pelas curvas de binário que apresenta. Uma vez que para a concentração de sólidos escolhida, o *feedstock* com Siliplast HE não apresenta homogeneidade, esta pode ser a justificação para a falta de reprodutibilidade dos resultados para as mesmas condições. Outra explicação é a de a temperatura de 140°C não ser adequada para o processamento deste *feedstock*.

Relativamente ao *debinding*, apesar de ambos conduzirem a resultados satisfatórios ao nível da ausência de macro-defeitos das peças, com o *feedstock* de carboneto de tungsténio com Siliplast HE o processo é mais rápido.

## 7. CONCLUSÕES

Neste trabalho efectuou-se o estudo de vários tipos de *feedstocks* no que diz respeito ao pó e ao ligante. Confirma-se que mesmo pequenas alterações na constituição dos *feedstocks* podem traduzir-se em grandes diferenças no comportamento da mistura e na sua reologia.

Deste trabalho seleccionaram-se as seguintes conclusões, às quais é atribuída uma maior importância:

- Do estudo preliminar sobre a análise da **energia livre de superfície** como forma de inferir sobre a afinidade entre componentes, verificaram-se algumas limitações. É difícil dizer que um ligante tem maior/menor afinidade com um pó, apenas com base nos valores da componente polar e dispersiva dos componentes individuais; na verdade, numa mistura de vários componentes, a disposição dos materiais e organização da mistura também vai ter influência;
- Constatou-se que o pó de óxido de zircónio é aquele que requer maior tempo de mistura, cerca de 70 minutos, o que se deve à geometria irregular e a uma menor capacidade de empacotamento das partículas. A **concentração crítica de sólidos** é condicionada por este comportamento das partículas. A concentração óptima de sólidos desta mistura é de 45% (vol.). Os *feedstocks* de aço inoxidável requerem apenas 20 minutos de mistura, em consequência da geometria esférica das partículas, o que permitiu a preparação deste *feedstock* com 66% (vol.) de sólidos. As misturas de aço inoxidável são caracterizadas por uma subida do binário de mistura, para o qual não se encontrou uma explicação. Os *feedstocks* de carboneto de tungsténio têm um tempo de mistura de 30 minutos e a concentração óptima de sólidos é de 51% (vol.);
- Verificou-se que o mesmo **ligante (L3)** quando adicionado a um pó diferente, aço inoxidável ou carboneto de tungsténio, pode ter um comportamento completamente diferente. O *feedstock* com aço inoxidável, que foi preparado com 66% de sólidos, é caracterizado por um valor de binário de 3 N.m, uma viscosidade elevada (da ordem de 100 Pa.s) e um comportamento pseudoplástico, caracterizado por um valor de  $n=0,62$ . O *feedstock* de carboneto de tungsténio, que foi preparado com 51% de sólidos, tem um valor de binário de 36 N.m e tem comportamento aproximadamente Newtoniano ( $n=0,96$ ). As partículas irregulares do carboneto de tungsténio têm maior dificuldade em empacotar, o que resulta numa viscosidade muito superior;
- A **correção de Bagley** mostrou-se inadequada para os *feedstocks* de aço inoxidável. As complicações encontradas foram a obtenção de valores de perda de pressão na entrada do capilar muito significativos, comparativamente à perda de pressão total, para o *feedstock* Catamold, e valores negativos para os *feedstocks* com ligante formulado L. A aplicação da **correção de Rabinowitsch** apresentou menos complicações e foi aplicada com sucesso a todos os *feedstocks* estudados;

- De um modo geral, confirma-se que os *feedstocks* apresentam comportamento pseudoplástico, exceptuando o *feedstock* de carboneto de tungsténio com L3. A sensibilidade dos *feedstocks* à taxa de corte é bastante distinta entre *feedstocks*. O *feedstock* de aço inoxidável com L2 mostrou um comportamento de grande variação da sensibilidade da viscosidade à taxa de corte para diferentes temperaturas;
- A determinação da energia de activação foi inconclusiva para o *feedstock* de carboneto de tungsténio, por falta de reprodutibilidade dos resultados a 140°C. Para os restantes *feedstocks*, a determinação da energia de activação decorreu sem dificuldades de maior;
- O coeficiente de moldabilidade mostrou-se um parâmetro com algumas limitações. O *feedstock* de carboneto de tungsténio com maior coeficiente de moldabilidade varia com a taxa de corte.

Em suma, os objectivos iniciais do trabalho foram atingidos de forma razoável e, neste âmbito, o comportamento dos *feedstocks* encontra-se devidamente caracterizado quanto à influência que a temperatura e taxa de corte têm no valor da viscosidade.

## 8. TRABALHO FUTURO

O estudo iniciado neste trabalho pode ser enriquecido com o esclarecimento de alguns fenómenos que ocorrem e para os quais não há referência na literatura. O trabalho futuro sugerido pode ser organizado pelas seguintes temáticas:

- Estudar os fenómenos que justificam a subida do binário verificada nas misturas de aço inoxidável, e que não ocorrem nos outros *feedstocks*;
- Compreender melhor o motivo para a variação significativa de  $n$  com a temperatura e de  $E_a$  com a taxa de corte;
- Injectar os *feedstocks* e comprovar se efectivamente aqueles com melhores propriedades reológicas apresentam melhores resultados nas peças finais;
- O *feedstock* de carboneto de tungsténio com Siliplast HE carece de mais dados experimentais que permitam a caracterização da sensibilidade da viscosidade a variações da temperatura. Também pode ser efectuado o seu estudo com uma concentração de sólidos mais reduzida, em que ocorra estabilização da mistura;
- Determinação das energias de superfície com equipamento mais sofisticado, em que se possa quantificar a energia da mistura do ligante.





## BIBLIOGRAFIA

1. Jorge, H (2008) Compounding and Processing of a Water Soluble Binder for Powder Injection Moulding. PhD (University of Minho, School of Engineering).
2. German, RM & Bose, A (1997) *Injection Molding of Metals and Ceramics* (MPIF - Metal Powder Industries Federation, New Jersey).
3. N.N. (*Metal Injection Moulding - A Manufacturing Process for Precision Engineering Components* (EPMA - European Powder Metallurgy Association)).
4. Karatas, C, Sozen, A, Arcaklioglu, E, & Erguney, S (2007) Experimental and Theoretical Investigations of Mouldability for *Feedstocks* Used in Powder Injection Moulding. *Modelling and Simulation in Engineering* 2007:11.
5. Castro, AG, Covas, JA, & Diogo, AC eds (2001) *Reologia e suas aplicações industriais* (Instituto Piaget Editora), 1ª Ed.
6. Huang, B, Liang, S, & Qu, X (2003) The rheology of metal injection molding. *Journal of Materials Processing Technology* 137(1-3):132-137.
7. Li, S, *et al.* (2003) A new type of binder for metal injection molding. *Journal of Materials Processing Technology* 137:70-73.
8. Liu, L, *et al.* (2005) Mixing and characterisation of 316L stainless steel *feedstock* for micro powder injection molding. *Materials Characterization* 54:230-238.
9. Khakbiz, M, Simchi, A, & Bagheri, R (2005) Analysis of the rheological behavior and stability of 316L stainless steel-TiC powder injection molding *feedstock*. *Materials Science and Engineering: A* 407(1-2):105-113.
10. B. S. Zlatkov, EG, H. Loibl, O.S.Aleksić, H. Danninger, & C. Gierl, LSL (2008) Recent Advances in PIM Technology I. *Science of Sintering* 40:79-88.
11. Raza, MR, Ahmad, F, Omar, MA, & German, RM (2011) Binder Removal from Powder Injection Molded 316L Stainless Steel. *Journal of Applied Sciences* 11(2042-2047).
12. Luk, SH (Advances in Binder-Treatment Technology. (Hoeganaes Corporation, New Jersey (USA))).
13. Çetin Karatas, AS, Erol Arcaklioglu, and Sami Erguney (2007) Experimental and Theoretical Investigations of Mouldability for *Feedstocks* Used in Powder Injection Moulding. *Modelling and Simulation in Engineering* 2007:11.
14. Mutsuddy, BC & Ford, RG eds (1995) *Ceramic Injection Molding* (Chapman & Hall, Cambridge), 1st Ed.
15. Kerstner, EK, Schaeffer, L, Lorenzi, MS, Mergutti, D. M. , & Rosado, CC (2011) Aspectos reológicos do *feedstock* para utilização no processo MIM: revisão. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos* v.6.1:21-27.
16. Park, MS, Kim, JK, & Sangho Ahn, HJS (2001) Water-soluble binder of cellulose acetate butyrate/poly(ethylene glycol) blend for powder injection molding. *Journal of Materials Science* 36:5531-5536.
17. Zlatkov, BS, *et al.* (2008) Recent Advances in PIM Technology I. *Science of Sintering* 40:79-88.
18. Supati, R, Loh, NH, Khor, KA, & Tor, SB (2000) Mixing and characterization of *feedstock* for powder injection molding. *Materials Letters* 46(2-3):109-114.
19. Thomas-Vielma, P, Cervera, A, Levenfeld, B, & Várez, A (2008) Production of alumina parts by powder injection molding with a binder system based on high density polyethylene. *Journal of the European Ceramic Society* 28(4):763-771.
20. Oliveira, RVB, Pinheiro, EA, Soldi, V, Pires, ATN, & Fredel, MC (2004) Moldagem por Injeção de Pós Cerâmicos: Remoção da Parafina e do Polipropileno Utilizados como Veículo Orgânico. *Polímeros: Ciência e Tecnologia* 14(3):150-155.
21. Karatas, Ç, Sözen, A, Arcaklioglu, E, & Erguney, S (2008) Investigation of mouldability for *feedstocks* used powder injection moulding. *Materials & Design* 29(9):1713-1724.
22. Liu, ZY, Loh, NH, Tor, SB, & Khor, KA (2002) Characterization of powder injection molding *feedstock*. *Materials Characterization* 49(4):313-320.
23. Schramm, G ed (1994) *A Practical Approach to Rheology and Rheometry* (Haake, Karlsruhe (Germany)), 1st Ed.

24. Baojun, Z, Xuanhui, Q, & Ying, T (2002) Powder injection molding of WC-8%Co tungsten cemented carbide. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 20(5-6):389-394.
25. Checot-Moinard, D, Rigollet, C, & Lourdin, P (2010) Rheological Characterization of Powder and Micro-Powder Injection Moulding *Feedstocks*. *PM 2010* 4:563-571.
26. Barnes, HA ed (2000) *A Handbook of Elementary Rheology* (Institute of Non-Newtonian Fluid Mechanics University of Wales, Aberystwyth).
27. Yang, W-W, Yang, K-Y, & Hon, M-H (2002) Effects of PEG molecular weights on rheological behavior of alumina injection molding *feedstocks*. *Materials Chemistry and Physics* 78(2):416-424.
28. Thian, ES, Loh, NH, Khor, KA, & Tor, SB (2002) Ti-6Al-4V/HA composite *feedstock* for injection molding. *Materials Letters* 56(4):522-532.
29. Edirisinghe, MJ & Evans, JRG (1987) Properties of ceramic injection moulding formulations. *Journal of Materials Science* 22(1):269-277.
30. Ibrahim, MHI, Muhamad, N, & Sulong, AB (2009) Rheological Investigation of water atomised stainless steel powder for micro metal injection molding. *International Journal of Mechanical and Materials Engineering (IJMME)* 4(1):1-8.
31. Amin, SYM, Jamaludin, KR, & Muhamad, N (2008) Rheological properties of SS316L MIM *feedstock* prepared with different particle sizes and powder loadings. *Journal - The Institution of Engineers* 71(2):59-63.
32. Park, S-J, *et al.* (2009) Rheological and Thermal *Debinding* Behaviors in Titanium Powder Injection Molding. *Metallurgical and Materials Transactions A* 40(1):215-222.
33. Lin, PST & German, RM (1994) The influence of powder loading and binder additive on the properties of alumina injection-moulding blends. *Journal of Materials Science* 29(20):5367-5373.
34. Li, Y, Huang, B, & Qu, X (1999) Viscosity and melt rheology of metal injection moulding *feedstocks*. *Powder Metallurgy* 42(1):86-90.
35. Karatas, C, Kocer, A, Ünal, HI, & Saritas, S (2004) Rheological properties of *feedstocks* prepared with steatite powder and polyethylene-based thermoplastic. *Journal of Materials Processing Technology* 152:77-83.
36. Wu, R-Y & Wei, W-CJ (2004) Kneading behaviour and homogeneity of zirconia *feedstocks* for micro-injection molding. *Journal of the European Ceramic Society* 24(14):3653-3662.
37. Aggarwal, G, Park, SJ, & Smid, I (2006) Development of niobium powder injection molding: Part I. *Feedstock* and injection molding. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 24(3):253-262.
38. Guo, S, Duan, B, He, X, & Qu, X (2009) Powder injection molding of pure titanium. *Rare Metals* 28(3):261-265.
39. Li, Y-m, Liu, X-q, Luo, F-h, & Yue, J-l (2007) Effects of surfactant on properties of MIM *feedstock*. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 17(1):1-8.
40. Setasuwon, P, Bunchavimonchet, A, & Danchaiwijit, S (2008) The effects of binder components in wax/oil systems for metal injection molding. *Journal of Materials Processing Technology* 196(1-3):94-100.
41. Krauss, VA, Pires, EN, Klein, AN, & Fredel, MC (2005) Rheological Properties of Alumina Injection *Feedstocks*. *Materials Research* 8(2):187-189.
42. Sotomayor, ME, Várez, A, & Levenfeld, B (2010) Influence of powder particle size distribution on rheological properties of 316 L powder injection moulding *feedstocks*. *Powder Technology* 200(1-2):30-36.
43. Aho, J & Syrjälä, S (2006) Determination of the entrance pressure drop in capillary rheometry using Bagley correction and zero-length capillary. *ANNUAL TRANSACTIONS OF THE NORDIC RHEOLOGY SOCIETY* 14.
44. Andújar, JMC (2008) Estudio de la Influencia de la Morfología y de la Distribución de tamaños de Partícula del Polvo en La obtención de aleaciones base Cu y base Ni mediante la tecnología MIM PhD (UNIVERSIDAD CARLOS III DE MADRID, Leganés).
45. Li, JY (2002) Rheological properties of metal injection molding *feedstock*. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 12:105-108.
46. Agote, I, *et al.* (2001) Rheological study of waste porcelain *feedstocks* for injection moulding. *Journal of the European Ceramic Society* 21(16):2843-2853.

47. Khakbiz, M, Simchi, A, & Bagheri, R (2005) Investigation of rheological behaviour of 316L stainless steel -3 wt.%TiC powder injection moulding *feedstock*. *Powder Metallurgy* 48(2):144-150.
48. Wei, W-CJ, Tsai, S-J, & Hsu, K-C (1998) Effects of mixing sequence on alumina prepared by injection molding. *Journal of the European Ceramic Society* 18(10):1445-1451.
49. Rudawska, A & Jacniacka, E (2009) Analysis for determining surface free energy uncertainty by the Owen-Wendt method. *International Journal of Adhesion and Adhesives* 29(4):451-457.
50. Gokten, M, Karatas, C, Unal, HI, & Saritas, S (2004) Rheological Properties of *Feedstocks* produced from PEG Based Resins. *Euro PM2004*, ed EPMA, pp 427-432.
51. Chuankrerkkul, N, Messer, PF, & Davies, HA (2008) Application of polyethylene glycol and polymethyl methacrylate as a binder for powder injection moulding of hardmetals. (Translated from English) *Chiang Mai J. Sci.* 35(1):188-195 (in English).
52. Krauss, VA, Oliveira, AAM, Klein, AN, Al-Qureshi, HA, & Fredel, MC (2007) A model for PEG removal from alumina injection moulded parts by solvent *debinding*. *Journal of Materials Processing Technology* 182(1-3):268-273.
53. Yang, W-W, Yang, K-Y, Wang, M-C, & Hon, M-H (2003) Solvent *debinding* mechanism for alumina injection molded compacts with water-soluble binders. *Ceramics International* 29:745-756.
54. Cao, MY, O'Connor, JW, & Chung, CI (1992) A new water soluble solid polymer solution binder for powder injection molding. *Powder Injection Molding Symposium*, pp 85-98.
55. Song, JH & Evans, JRG (1994) Flocculation after injection moulding in ceramic suspensions. *J. Mater. Res.* 9(9):2386-2397.
56. Johansson, E (2002) Surface interactions in Powder Injection Moulding. *Doktorsavhandlingar vid Chalmers Tekniska Hogskola* (1859).
57. Chan, T-Y & Lin, S-T (1995) Effects of Stearic Acid on the Injection Molding of Alumina. *Journal of the American Ceramic Society* 78(10):2746-2752.
58. Ehrenstein, GW, Riedel, G, & Trawiel, P eds (2004) *Thermal Analysis of Plastics - Theory and Practice* (Hanser, Munich).
59. Wu, R-Y & Wei, W-CJ (2000) Torque evolution and effects on alumina *feedstocks* prepared by various kneading sequences. *Journal of the European Ceramic Society* 20(1):67-75.
60. *Standard Test Method for Determination of Properties of Polymeric Materials by Means of a Capillary Rheometer* (United States), (International A).
61. Herranz, G, Levenfeld, B, & Várez, A (2007) Rheological Properties of M2 HSS *Feedstock* Desogned for Metal Injection Moulding. *Euro PM 2007* 2:183-188.
62. Sombatsompop (2001) Flow properties and entrance corrections of polymer melts by a mobile barrel capillary rheometer. *Polymer Testing* 20:97-103.
63. Sotomayor, ME (2011) Powder injection moulding of premixed ferritic and austenitic stainless steel powders. *Materials Science and Engineering*
64. Gülsoy, OH & Karatas, Ç (2007) Development of poly(2-ethyl-2-oxaline) based water-soluble binder for injection molding of stainless steel powder. *Materials & Design* 28(9):2488-2491.
65. Ricardo, VB, Oliveira, EA, Pinheiro, V, Soldi, ATNP, & Fredel, MC (2004) Moldagem por Injeção de Pós Cerâmicos: Remoção da Parafina e do Polipropileno Utilizados como Veículo Orgânico. *Polímeros: Ciência e Tecnologia* 14(3):150-155.



# **Anexos**

## ANEXO A – ESTUDO DE *FEEDSTOCKS* DE AÇO INOXIDÁVEL

### Testes exploratórios

Da Tabela 29 constam inúmeras hipóteses testadas com o intuito de encontrar a explicação para a subida de binário que se verifica para as misturas dos *feedstocks* de aço inoxidável. Estas hipóteses são apenas exploratórias porque algumas não podem constituir um ligante para PIM. Testaram-se explicações relacionadas com a mistura e algumas mais específicas, em que se considera a degradação de um dos componentes.

A picnometria não foi útil porque a massa específica medida é sempre inferior ao valor teórico, devido à existência de poros onde o hélio não consegue penetrar. E assim sendo não foi possível detectar se a massa específica aumenta como resultado do aumento da concentração de sólidos, que se verifica se parte do ligante sofrer degradação.

Este estudo permitiu deduzir que as explicações mais viáveis são: a degradação do ligante, ou de um dos seus componentes; e a dificuldade de fusão do polietileno na matriz de ligante, devido à granulometria com que é comercializado.

Tabela 29 – Testes exploratórios para explicar a subida do binário na preparação dos *feedstocks* de aço inoxidável e conclusões.

Hipótese	Teste efectuado	Resultado
<b>1. Defeito do equipamento</b>	Teste com um polímero puro (HDPE)	Atinge estado de homogeneidade como esperado
<b>2. Degradação Termo-Mecânica</b>	Ligante formulado sem a adição de pó (equipamento e condições idênticas às anteriores)	Verifica-se uma subida mínima no momento, no entanto não é significativa para justificar o que se passa com o <i>feedstock</i> .
	Redução da velocidade de rotação de 70 rpm para 40	Verifica-se o aumento do momento mas parece haver uma estabilização.
	Termogravimetria	Não foi realizada.
	Picnometria de Hélio	Não foi conclusiva.
<b>2.1. Degradação da cera</b>	Teste com ligante (sem cera) com pó	Verifica-se aumento do momento
	Testar apenas a cera com pó	Verifica-se aumento acentuado do momento.
	Testar novas ceras na formulação de ligante com pó	Uma das ceras parece atrasar bastante a subida do momento.
<b>3. Demasiada carga de sólidos</b>	Teste elaborado com 62 e 64% (v/v) de pó	Verifica-se o mesmo tipo de resposta que para 66%
<b>4. Segregação do pó</b>	Difícil de testar, pois é difícil verificar se há aglomeração das partículas de pó	-
<b>5. Característica do <i>feedstock</i></b>	Teste com produtos comerciais Embemold e Catamold (ligante e <i>feedstock</i> )	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Embemold experimenta uma subida do momento mas parece estabilizar</li> <li>• Catamold tem um subida de momento, mas as alterações são menos bruscas que nas formulações deste trabalho</li> </ul>
<b>6. PE demora a fundir devido à sua forma (esferas de grandes dimensões)</b>	Teste com ligante (misturado previamente) para ter mais garantias de atingir homogeneidade	Verifica-se o mesmo tipo de resposta
	Ligante formulado sem a adição de pó	O ligante tem 2 fases mesmo ao fim de 1 hora

## Resultados da caracterização dos *feedstocks* de aço inoxidável

A tabela 30 reúne informação dos ensaios de estabilidade realizados no reómetro capilar para as misturas de aço inoxidável com 66% (vol.) de sólidos.

A tabela 31 apresenta os valores da correcção de Rabinowitsch para os diferentes *feedstocks* de aço inoxidável. É possível verificar a variação que existe na taxa de corte real para o *feedstock* de aço inoxidável com L2 a diferentes temperaturas.

As tabelas 32, 33, 34 e 35 são apresentadas para corroborar as conclusões apresentadas no Capítulo 4 e para mostrar a variabilidade que os parâmetros reológicos e os ajustes verificaram em função das condições de temperatura e taxa de corte.

Tabela 30 – Comparação dos resultados de estabilidade dos *feedstocks* de aço inoxidável.

	Viscosidade Média * (Pa.s)	Desvio padrão da viscosidade *	Desvio padrão / Média (%)
<b>L1</b>	23,6	2,8	12
<b>L2</b>	23,0	2,4	11
<b>L3</b>	117,2	5,5	5
<b>Catamold</b>	331,0	6,5	2

\* Referentes ao período apresentados nos gráficos de estabilidade

Tabela 31 – Aplicação da correcção de Rabinowitsch para todos os *feedstocks* de aço inoxidável, a 180°C.

$\gamma_a$ (s <sup>-1</sup> )	$\gamma_r$ (s <sup>-1</sup> )				
	L1	L2	L2 (160°C)	L3	Catamold
<b>100</b>	189	681	214	116	119
<b>200</b>	378	1361	427	231	237
<b>800</b>	1511	5443	1708	925	949
<b>2 000</b>	3779	13610	4270	2312	2373
<b>10 000</b>	18894	68050	21351	11561	-



Tabela 32 – Caracterização reológica do *feedstock* de aço inoxidável com L1.

	$T$ (°C)				
	140	160	180		
$n$	0,40	0,26	0,22		
$K_0$ (Pa.s <sup>n</sup> )	18,34	28,27	32,99		
$R^2$	0,89	0,84	0,79		
	$\nu_r$ (s <sup>-1</sup> )				
	100	200	800	2000	10000
$E_a$ (J/mol)	-6104,35	-5670,09	2134,11	12603,95	24872,71
$\eta_0$ (Pa.s)	383,21	171,59	5,63	0,17	0,00
$R^2$	0,92	0,86	0,94	0,98	0,94

Tabela 33 – Caracterização reológica do *feedstock* de aço inoxidável com L2.

	$T$ (°C)				
	140	160	180		
$n$	0,56	0,18	0,04		
$K_0$ (Pa.s <sup>n</sup> )	13,85	46,00	86,24		
$R^2$	0,83	0,78	0,71		
	$\nu_r$ (s <sup>-1</sup> )				
	100	200	800	2000	10000
$E_a$ (J/mol)	13504	10731	19094	46663	107383
$\eta_0$ (Pa.s)	2,03	2,16	0,06	0,00	0,00
$R^2$	0,34	0,21	0,52	0,97	1,00

Tabela 34 – Caracterização reológica do *feedstock* de aço inoxidável com L3.

	$T$ (°C)				
	140	160	180		
$n$	0,63	0,64	0,62		
$K_0$ (Pa.s <sup>n</sup> )	25,106	20,880	19,831		
$R^2$	0,99	1,00	0,99		
	$\nu_r$ (s <sup>-1</sup> )				
	115,7	231,2	924,7	2312,1	11560,5
$E_a$ (J/mol)	28483	14675	29002	30636	23245
$\eta_0$ (Pa.s)	0,083	3,012	0,034	0,017	0,063
$R^2$	1,00	0,84	0,98	0,99	0,98

Tabela 35 – Caracterização reológica do *feedstock* de aço inoxidável - Catamold.

	$T$ (°C)			
	180	190	200	
$n$	0,57	0,53	0,56	
$K_0$ (Pa.s <sup>n</sup> )	45,61	49,53	43,78	
$R^2$	1,00	1,00	1,00	
$\gamma_r$ (s <sup>-1</sup> )				
	118,7	237,3	948,9	2372,5
$E_a$ (J/mol)	12631	16383	14878	17597
$\eta_0$ (Pa.s)	35,27	9,53	7,51	2,57
$R^2$	0,74	0,89	0,97	0,99

A Figura 67 permite a comparação entre os três *feedstocks* formulados e comprovar as relações de viscosidades já estabelecidas ao longo da discussão (Capítulo 4). É possível verificar, ainda, que a viscosidade dos *feedstocks* de aço inoxidável com L1 e L2 é mais sensível a variações na taxa de corte do que no caso do *feedstock* de aço inoxidável com L3. Os valores representados são de taxa de corte e de viscosidade aparente. O Catamold não é representado na mesma imagem por ter uma temperatura de processamento diferente.

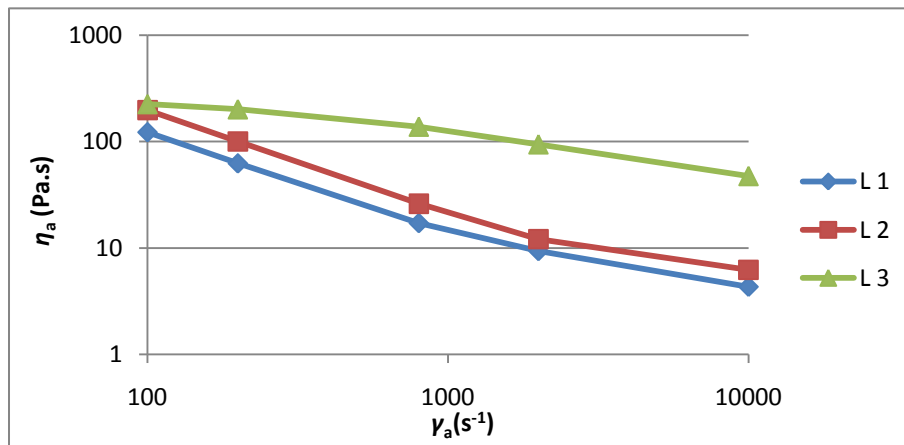


Figura 67 – Curvas de escoamento para os *feedstocks* de aço inoxidável com ligantes formulados (L1, L2 e L3), a 160°C.

## ANEXO B – ESTUDO DE *FEEDSTOCK* DE ÓXIDO DE ZIRCÓNIO

A Figura 68 apresenta as várias curvas de binário que foram obtidas para determinar a concentração crítica de sólidos do *feedstock* de óxido de zircônio e Embemold C.

Na Tabela 36 são apresentados os resultados da determinação dos parâmetros reológicos para as diferentes condições de temperatura e taxa de corte estudadas.

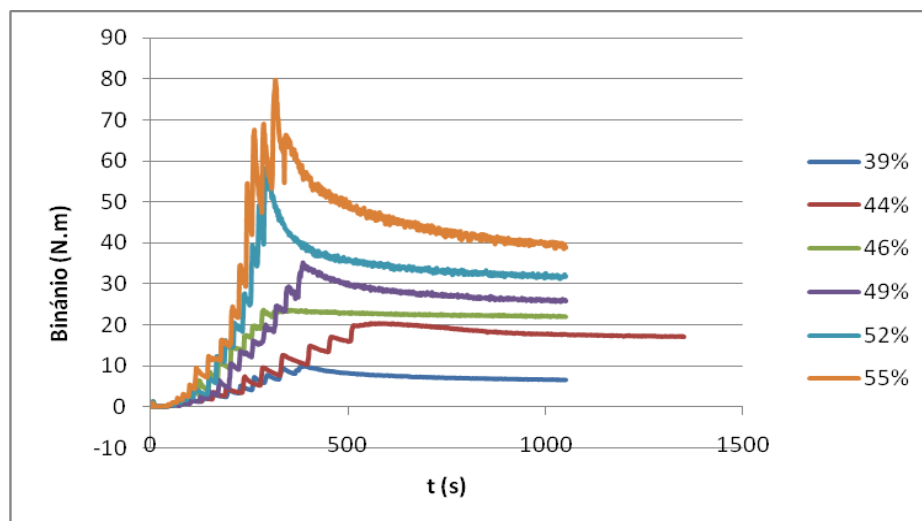


Figura 68 – Curvas de binário de mistura do *feedstock* de óxido de zircônio para diferentes concentrações de sólidos.

Tabela 36 - Caracterização reológica do *feedstock* de óxido de zircônio.

	$T$ (°C)			
	140	150	160	
$n$	0,363	0,354	0,363	
$K_0$ (Pa.s <sup>n</sup> )	19413,041	17284,966	12591,194	
$R^2$	0,958	0,992	0,956	
	$\dot{\gamma}_r$ (s <sup>-1</sup> )			
	288	1151	2877	14384
$E_a$ (J/mol)	31457	35499	28651	33107
$\eta_0$ (Pa.s)	0,051	0,008	0,031	0,003
$R^2$	0,896	0,976	0,998	0,970

## ANEXO C – ESTUDO DE *FEEDSTOCKS* DE CARBONETO DE TUNGSTÊNIO

A Figura 69 apresenta as várias curvas de binário que foram obtidas para determinar a concentração crítica de sólidos do *feedstock* de carboneto de tungstênio com L3, para permitir a comparação com a Figura 52.

Nas Tabelas 37 e 38 são apresentados os resultados da determinação dos parâmetros reológicos para as diferentes condições de temperatura e taxa de corte estudadas.

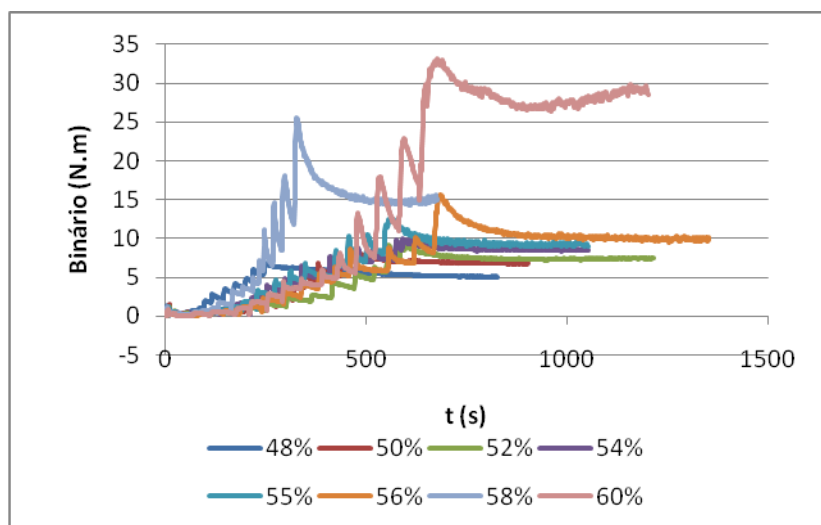


Figura 69- Curvas de binário de mistura do *feedstock* L3, para diferentes concentrações de sólidos.

Tabela 37 - Caracterização reológica do *feedstock* de carboneto de tungstênio com L3.

	$T$ (°C)			
	140	160	180	
$n$	0,936	0,958	0,902	
$K_0$ (Pa.s <sup>n</sup> )	142,130	54,601	41,361	
$R^2$	0,980	0,994	0,949	
	$\dot{\gamma}_r$ (s <sup>-1</sup> )			
	102	203	814	2034
$E_a$ (J/mol)	27,5	64927	76002	80901
$\eta_0$ (Pa.s)	$2,678 \times 10^{-2}$	$6,151 \times 10^{-7}$	$2,603 \times 10^{-8}$	$7,217 \times 10^{-9}$
$R^2$	0,947	0,9932	0,9975	0,991

Tabela 38 - Caracterização reológica do *feedstock* de carboneto de tungstênio com Siliplast HE.

	$T$ (°C)					
	140	160	180			
$n$	0,281	0,263	0,244			
$K_0$ (Pa.s <sup>n</sup> )	51474,819	19575,432	22979,435			
$R^2$	0,7314	0,8771	0,9633			
	$\dot{\gamma}_r$ (s <sup>-1</sup> )					
	170	340	1360	3400	17000	
$E_a$ (J/mol)	42961	47180				
$\eta_0$ (Pa.s)	0,003658	0,0007806				
$R^2$	0,942	0,574				