UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

WILLIAN JANUÁRIO DE FREITAS

**Influência da atmosfera de sinterização na dureza e resistência à corrosão do aço
inoxidável 17-4 PH conformado a partir do processo de Moldagem de Pós por
Injeção**

São Carlos
2015

WILLIAN JANUÁRIO DE FREITAS

**Influência da atmosfera de sinterização na dureza e resistência à corrosão do aço
inoxidável 17-4 PH conformado a partir do processo de moldagem de pós por
injeção**

Versão corrigida

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Carlos Casteletti

**São Carlos
2015**

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTA TRABALHO,
POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS
DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

D862i de Freitas, Willian Januário
Influência da atmosfera de sinterização na dureza e
resistência à corrosão do aço inoxidável 17-4 PH
conformado a partir do processo de moldagem de pós por
injeção / Willian Januário de Freitas; orientador Luiz
Carlos Casteletti. São Carlos, 2015.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação
em Ciências e Engenharia de Materiais e Área de
Concentração em Desenvolvimento Caracterização e
Aplicação de Materiais -- Escola de Engenharia de São
Carlos da Universidade de São Paulo, 2015.

1. Moldagem de pós por injeção. 2. Atmosfera de
sinterização. 3. Aço inoxidável 17-4 PH. 4. Extração de
ligantes primários e secundários. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Engenheiro **WILLIAN JANUÁRIO DE FREITAS.**

Título da dissertação: "Influência da atmosfera de sinterização na dureza e resistência à corrosão do aço inoxidável 17-4 PH conformado a partir do processo de moldagem de pós por injeção".

Data da defesa: 20/03/2015

Comissão Julgadora:

Resultado:

Prof. Titular **Luiz Carlos Casteletti**
(Orientador)
(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)

APROVADO

Prof. Dr. **Oscar Balancin**
(Universidade Federal de São Carlos/UFSCar)

APROVADO

Prof. Dr. **Claudemiro Bolfarini**
(Universidade Federal de São Carlos/UFSCar)

Aprovado

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais:
Prof. Associado **Antonio José Felix de Carvalho**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:
Prof. Associado **Paulo César Lima Segantine**

***Aos meus pais,
por todo amor e carinho***

AGRADECIMENTOS

Ao professor Dr. Luiz Carlos Casteletti, pela orientação, apoio e pelas discussões sempre produtivas.

A meus pais, Antônio e Luzia, que foram os responsáveis em transformar meu caráter e que sempre acreditaram e incentivaram os meus sonhos.

Aos colegas de trabalho do Departamento de Engenharia de Materiais Takeya, Maranhão, Fábio, Kremer e Ricardo Gratão pela companhia ao longo destes anos.

Aos técnicos dos laboratórios do Departamento de Engenharia de Materiais da USP-São Carlos, não esquecendo de agradecer ao Wagner Correr pelo excelente trabalho, dedicação e flexibilidade.

A empresa 3M, seus funcionários e amigos que colaboraram direta ou indiretamente para a execução deste trabalho, em especial aos colegas da ferramentaria.

Ao meu gerente Júlio Portella, por todo apoio fornecido ao longo destes anos e por acreditar e me incentivar diversas vezes para que eu pudesse concluir as tarefas mais difíceis.

Aos meus amigos Valter, Kaue, Marcel e Renan pelo apoio ao longo desta jornada.

Ao Professor Klein da UFSC pelo suporte dado em vários momentos durante o trabalho.

A meu irmão, Wlisses, que sempre esteve próximo e me incentivando a vencer os obstáculos que eu encontrava.

RESUMO

FREITAS, W. J. Influência da atmosfera de sinterização na dureza e resistência a corrosão do Aço Inoxidável 17-4 PH conformado a partir do processo de moldagem de pós por injeção. Dissertação (Mestrado) –Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.

O processo de moldagem de pós injeção é utilizado para a fabricação de peças de geometrias complexas e com alto volume de produção. Em aplicações ortodônticas e médicas, nas quais são requeridas elevadas durezas e resistências à corrosão, o aço inoxidável 17-4 PH é utilizado aplicando-se aquela técnica de conformação. A atmosfera de sinterização é responsável pelo controle das reações químicas que ocorrem durante a densificação do material e são fundamentais para a qualidade final do produto. O objetivo deste trabalho foi avaliar a influência da atmosfera de sinterização na dureza e resistência à corrosão deste tipo de aço. A remoção dos ligantes primários foi realizada por meio de extração química utilizando-se um solvente com menor impacto ambiental, que se mostrou adequado a tal fim. A extração térmica posterior dos ligantes foi realizada pelo aquecimento nas temperaturas de 250°C e 450°C sendo, posteriormente, a temperatura elevada a 900°C, para o início da sinterização. Utilizou-se atmosferas de Nitrogênio, Vácuo e Hidrogênio, com temperaturas de sinterização de 1250°C e 1330°, com tempos de patamares de 30 e 60 minutos. Verificou-se que as densidades atingidas nas atmosferas de Hidrogênio e Vácuo são semelhantes e se adequaram às especificações requeridas pela norma, enquanto a atmosfera de Nitrogênio resultou em características inferiores. As durezas e as resistências à corrosão obtidas com o uso das atmosferas de Hidrogênio e Vácuo foram também superiores as das amostras sinterizadas em atmosfera de Nitrogênio.

Palavras-chave: Moldagem de pós por injeção, Sinterização, Aço Inoxidável 17-4 PH, Extração de ligantes primários e secundários, atmosferas de sinterização.

ABSTRACT

FREITAS, W. J. **Influence of sintering atmosphere in the hardness and corrosion resistance of 17-4 PH stainless steel shaped from powder injection molding process.** Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.

The powder injection molding process is used to manufacture parts with complex shapes, with high production demand. In orthodontic and medical applications, in which high hardness and corrosion resistance are required, 17-4 PH stainless steel is used by applying this forming technique. The sintering atmosphere is responsible for controlling the chemical reactions that occur during material densification and is critical to the ultimate product quality. This research study aims at evaluating the influence of the sintering atmosphere on the hardness and corrosion resistance of this type of steel. The removal of the primary binder was carried out by chemical extraction applying a solvent with less environmental impact, which has proved to be suitable for this purpose. The subsequent binder thermal extraction was held by heating at temperatures of 250°C and 450°C and, therefore, at temperature of 900°C, to initiate sintering. Nitrogen, vacuum and hydrogen atmospheres were used with sintering temperatures at 1250°C and 1330°, with 30 and 60 minute-step time. It was verified that the densities achieved in hydrogen and vacuum atmospheres are similar and suitable by the regulations, whereas the nitrogen atmosphere resulted in lower performance. The hardness and corrosion resistance obtained with the use of hydrogen and vacuum atmospheres were also higher than those obtained for samples sintered in the nitrogen atmosphere.

Keyword: Metal injection molding, Sintering, Stainless steel 17-4 PH, Primary and secondary binder removal, Sintering atmospheres.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Relação entre custo de fabricação e nível de complexidade geométrica dos principais processos de fabricação metalúrgica.	20
Figura 2 - Principais etapas do processo de Moldagem de pós por Injeção.....	21
Figura 3 - Representação típica da porcentagem acumulada em função do tamanho de partícula.....	22
Figura 4 – Esquema do processo de moagem.....	23
Figura 5 - Elementos existentes em um sistema de atomização.....	24
Figura 6: Formato final da partícula em razão do processo de obtenção do pó empregado: (a) Esférico (b) arredondado (c) angular (d) irregular (e) cúbico (f) esponjoso. Fonte: Injection Molding of Metals and Ceramics p. 64(1997).....	25
Figura 7 - Representação esquemática da disposição das partículas de pó metálico nas situações de: a) concentração crítica de pó, b) excesso de pó e c) excesso de ligantes. Fonte: Injection Molding of Metals and Ceramics, p.84 (1997).....	28
Figura 8 – Tipos de Misturadores: a) Misturador Planetário e b) Misturador do tipo pás em “Z”.....	29
Figura 9 – Componentes básicos de controle de uma injetora.....	31
Figura 10 – Estágios da densificação do material.....	35
Figura 11: Início da formação dos pescoços.....	37
Figura 12: Três principais etapas de densificação durante a sinterização: a) início da formação dos pescoços, b) crescimento dos grãos e maior rede contato entre as partículas e c) contornos de grãos visíveis e partículas de pó metálico já densificadas ³⁶	38
Figura 13 – Influência da temperatura e porosidade em algumas propriedades dos materiais sinterizados.	40
Figura 14 – Forno contínuo.....	42
Figura 15 – Forno do tipo batelada.....	42
Figura 16 - Zonas da atmosfera de Sinterização.....	43
Figura 17 – Fluxograma para elaboração da dissertação.	47
Figura 18: Massa de injeção.....	48
Figura 19 – Equipamento Termogravimétrico utilizado.....	51
Figura 20: Molde utilizado para injeção dos corpos de prova.....	51
Figura 21: Equipamento utilizado para extração química dos ligantes.....	52
Figura 22: Balança Analítica utilizada para pesagem das amostras.....	52
Figura 23 – Bandeja de cerâmica utilizada nos ciclos de extração térmica e sinterização. ..	53
Figura 24 – Bandejas posicionadas no “rack” de molibdênio utilizado para levar as amostras ao forno.	53
Figura 25: Projetor de Perfil utilizado para medição dimensional das amostras.....	56

Figura 26: Picnômetro a hélio utilizado para medição das densidades das amostras.	57
Figura 27 – Padrão visual para avaliação do nível de corrosão das amostras imersas na solução de cloreto de sódio.	58
Figura 28 – Percentual de perda de peso de ligantes poliméricos em função da temperatura	61
Figura 29 – Derivada de perda de massa dos ligantes poliméricos em função da temperatura	61
Figura 30 – Corpos de prova após injeção.....	62
Figura 31 – Percentual de massa removida nos dois solventes testados.....	63
Figura 32 – Microscopia eletrônica de varredura da amostra a verde, mostrando os polímeros envolvendo as partículas de metal.	64
Figura 33 – Microscopia eletrônica de varredura mostra claramente a estrutura de poros criada após a extração química dos ligantes primários.	64
Figura 34 – Microscopia eletrônica de varredura da amostra após a extração térmica dos ligantes secundários e a pré sinterização, com início da formação do contato entre as partículas e formação dos pescoços da amostra.	65
Figura 35 – Densidade média das amostras em diferentes temperaturas e atmosferas de sinterização.	66
Figura 36 – Contrações volumétricas das amostras sinterizadas.....	67
Figura 37 - Fotomicrografias das amostras obtidas nas diferentes condições de ensaio.	69
Figura 38 – Efeito das variáveis temperatura, tempo e atmosfera de sinterização na dureza.	71
Figura 39 - Amostras preparadas para a imersão em solução de cloreto de sódio (NaCl) ...	72
Figura 40 – Análise visual das amostras após 144 horas imersas em solução de NaCl.	73
Figura 41 – Efeito da atmosfera de sinterização na resistência a corrosão.....	74
Figura 42 - Efeito da densidade na resistência a corrosão.....	75

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Previsão do crescimento de produtos moldados entre os anos de 2009 a 2014 em todo o mundo.....	18
Tabela 2: Características dos pós em função da técnica de fabricação empregada.	25
Tabela 3: Propriedades ideais para um sistema ligante	26
Tabela 4: Principais técnicas de extração de ligantes e suas respectivas vantagens e desvantagens.	31
Tabela 5 - Parâmetros que podem influenciar nas propriedades finais do material sinterizado.	36
Tabela 6: Características da massa de injeção utilizada	48
Tabela 7: Composição química nominal do aço inoxidável 17-4 PH sinterizado, conforme norma ASTM B883 (% em peso)	50
Tabela 8 – Ciclo de Extração dos ligantes secundários	54
Tabela 9 – Parâmetros de Sinterização utilizados nos ensaios.....	55
Tabela 10 – Porcentagem em peso de Cromo das amostras.....	59
Tabela 11 – Porcentagem de massa de Níquel das amostras.	60
Tabela 12 – Percentual de remoção da massa dos ligantes primários via extração química	63
Tabela 13 – Resultados das análises de densidade	66
Tabela 14 - Nível de corrosão adquirido após 144 horas.	74

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	13
LISTA DE TABELAS.....	15
1. INTRODUÇÃO.....	18
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
2.1. MOLDAGEM DE PÓS POR INJEÇÃO (MPI)	19
2.2. PÓS PARA INJEÇÃO	21
2.3. MISTURA PÓ METÁLICO E SISTEMA LIGANTES.....	28
2.4. MOLDAGEM	30
2.5. EXTRAÇÃO DOS LIGANTES	31
2.5.1. EXTRAÇÃO DOS LIGANTES PRIMÁRIOS.....	31
2.5.2. EXTRAÇÃO DOS LIGANTES SECUNDÁRIOS.....	34
2.6. SINTERIZAÇÃO.....	34
2.7. ATMOSFERAS DE SINTERIZAÇÃO	42
3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	47
3.1. FLUXOGRAMA DE DESENVOLVIMENTO DO TRABALHO.....	47
3.2. MATERIAIS UTILIZADOS	48
3.3. ANÁLISES QUÍMICAS	50
3.4. ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS.....	50
3.5. INJEÇÃO DOS CORPOS DE PROVA	51
3.6. REMOÇÃO DOS LIGANTES PRIMÁRIOS E SECUNDÁRIOS.....	51
3.7. SINTERIZAÇÃO.....	54
3.8. ANÁLISES DIMENSIONAIS.....	56
3.9. ANÁLISES DE DENSIDADES.....	56
3.10. ANÁLISES MICROESTRUTURAIS.....	57
3.11. ENSAIOS DE DUREZA.....	57
3.12. ENSAIOS DE RESISTÊNCIA Á CORROSÃO.....	57
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	59

4.1.	ANÁLISES QUÍMICAS	59
4.2.	ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS.....	60
4.3.	INJEÇÃO DOS CORPOS DE PROVA	62
4.4.	REMOÇÃO DOS LIGANTES	62
4.5.	ANÁLISES DE DENSIDADES.....	66
4.6.	ANÁLISES DIMENSIONAIS.....	67
4.7.	MICROESTRUTURAS	69
4.8.	ENSAIOS DE DUREZA.....	70
4.9.	RESISTÊNCIA A CORROSÃO	72
5.	CONCLUSÕES.....	76
6.	SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	77
7.	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	78

1. INTRODUÇÃO

O processo de moldagem de pós por injeção (MPI) é uma técnica cada vez mais usada nas indústrias para a fabricação de peças com geometrias complexas, altos volumes de produção e baixo custo, quando comparado aos demais processos de fabricação metalúrgicos^{1,3,5}.

A tabela 1 indica o crescimento das vendas de produtos moldados entre os anos de 2009 e 2014 em todo o mundo, demonstrando sua expansão global.

Tabela 1 - Previsão do crescimento de produtos moldados entre os anos de 2009 a 2014 em todo o mundo.

	2009	2014
	(Milhões de dólares)	(Milhões de dólares)
Vendas de produtos metálicos moldados por injeção	984.9	1900.0

Fonte:BBC Research

O princípio de moldagem de pós por injeção utiliza duas técnicas industriais consolidadas^{1,2,3}, que são a injeção de polímeros e a metalurgia do pó convencional, aproveitando-se a capacidade reológica que os polímeros apresentam para preencher uma cavidade, com a adição de uma certa quantidade de pó, seja ele metálico cerâmico ou compósito.

Na etapa de sinterização, na qual a peça ainda com baixa densidade devido à presença de polímeros na estrutura sofre tratamento térmico para densificação e fechamento dos poros abertos durante a etapa de extração de ligantes, utilizam-se vários tipos de atmosferas de sinterização^{4,5,6}, dentre elas destacam-se as constituídas por Nitrogênio (N₂), Hidrogênio (H₂), combinação N₂+H₂, Argônio ou apenas Vácuo, que têm por finalidade proteger os materiais que estão sendo sinterizados de possíveis reações químicas, que influenciariam nas características finais desejadas.

O objetivo deste trabalho consistiu em avaliar a possibilidade do uso de um novo tipo de solvente disponível no mercado de baixo impacto ambiental na extração dos ligantes primários, bem como a influência das atmosferas de sinterização na microestrutura, dureza e resistência à corrosão do aço inoxidável 17-4 PH,

características estas essenciais para a aplicação deste aço inox nos segmentos médicos e ortodônticos².

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. MOLDAGEM DE PÓS POR INJEÇÃO (MPI)

O processo de moldagem de pós por injeção é uma combinação do processo de injeção plástica com o processo de metalurgia do pó, onde na etapa de injeção substitui-se uma fração significativa do polímero por pó metálico e acrescenta-se o processo de sinterização numa etapa posterior, para a consolidação da peça conformada. A massa de injeção utilizada no processo é denominada comercialmente de “*feedstock*”^{7,9}.

A moldagem de pós por injeção é constituída por quatro importantes etapas: mistura da massa de injeção, injeção, remoção dos ligantes (“*debind*”) e sinterização⁸.

A MPI vem crescendo no processo industrial, principalmente por ser um método de fabricação de elevada produtividade, que possibilita a obtenção de componentes com geometrias complexas e excelentes propriedades mecânicas, que são função da densidade dos componentes sinterizados, podendo alcançar 99% da densidade teórica dos metais.

A MPI compete com demais técnicas de fabricação na indústria e apresenta algumas vantagens, quando comparada aos processos de usinagem, metalurgia do pó convencional e fundição, tais como melhor qualidade final das peças, quantidade muito pequena de defeitos e a produtividade que se pode alcançar em componentes com alta complexidade geométrica. Na Figura 1, apresenta-se um gráfico comparando a relação custo e nível de complexidade com os processos que concorrem diretamente com a MPI.

Figura 1 - Relação entre custo de fabricação e nível de complexidade geométrica dos principais processos de fabricação metalúrgica.

Para a preparação da massa de injeção, é necessária a mistura dos pós metálicos com as características desejadas com o sistema ligante, que consiste numa mistura de polímeros que é acrescentada às partículas de pó metálico para que se atinja a viscosidade suficiente para o preenchimento da cavidade do molde. Os tamanhos das partículas de pós metálicos normalmente utilizados são de 0,1 a 20 μm . O sistema ligante é composto por polímeros de baixa e alta temperatura de fusão. Os polímeros com baixa temperatura são removidos na etapa de extração dos ligantes, onde se formam poros e as partículas de pó metálico ainda continuam interconectadas com os polímeros de alta temperatura de fusão. Esses polímeros de alta temperatura de fusão são os responsáveis por manter as características do componente moldado até a fase de sinterização. Na fase de sinterização, os mesmos são eliminados em forma de vapor pelos poros abertos na etapa de extração dos ligantes e inicia-se, então, o contato inicial das partículas de pó metálico para que ocorra a densificação e sinterização do material. A temperatura de sinterização geralmente é cerca de 70% da temperatura de fusão do material.

Na Figura 2, estão esquematizadas as etapas do processo de moldagem de pós por injeção, desde a etapa da mistura pós metálicos e ligantes poliméricos até o produto sinterizado final.

Figura 2 - Principais etapas do processo de Moldagem de pós por Injeção

2.2. PÓS PARA INJEÇÃO

As características dos pós, bem como suas formas, tamanhos, e composições químicas são fundamentais para se atender os requisitos desejados do produto após a sinterização, uma vez que os mesmos têm capacidade de alterar as propriedades reológicas da mistura, podendo, inclusive, inviabilizar a etapa de moldagem, provocando distorções nas peças na etapa de remoção dos ligantes e gerando poros na etapa de sinterização. O percentual de pó presente na massa também constitui outro aspecto importante, pois com base nesse percentual pode-se, também, influenciar no controle dimensional, porosidade e corrosão^{10,11,12}. Quanto mais irregular a morfologia deste pó, maior será a força necessária para o empacotamento. Desta maneira, na etapa de injeção, na qual o material é transportado através de uma rosca, maior deverá ser a força de injeção do mesmo para o interior da cavidade.

Portanto, quanto maiores e irregulares forem as formas dos pós metálicos, maior deverá ser a pressão de injeção para o transporte do volume da massa de injeção para o interior da cavidade. Tal fato indica a preocupação que se deve ter na seleção dos pós que irão compor a massa de injeção

A caracterização granulométrica dos pós é representada por meio de gráficos que comparam a porcentagem acumulada do pó pelo tamanho médio de partículas.

É usual apresentar a porcentagem acumulada de 10, 50 e 90% em relação ao tamanho médio de partícula (abreviados por: d10, d50 e d90, respectivamente).

A Figura 3 consiste numa representação típica de caracterização dos tamanhos e distribuição das partículas.

Figura 3 - Representação típica da porcentagem acumulada em função do tamanho de partícula.

No processo de sinterização, a força motriz é a energia livre de superfície e, por isso, quanto menor a dimensão do pó, maior será o número de contatos proporcionados entre partículas e, conseqüentemente, maior será a facilidade e velocidade na eliminação de porosidades.

Não há, ainda, modelos matemáticos para determinação da melhor seleção do tipo, distribuição e tamanho de partícula. Alguns autores definiram algumas regras para direcionar a melhor seleção dos pós.

Dentre algumas das características recomendadas pelos mesmos no critério de seleção dos pós podem ser citadas⁹:

- Tamanho da partícula entre 0,5 e 20 μm
- Partículas esféricas e equiaxiais
- Sem aglomeração ou segregação
- Partículas densas e sem porosidades
- Pós com a baixa toxidez

Fonte: Injection Molding of Metals and Ceramics, p.57 1997

Existem diversas maneiras para a produção de pós metálicos ou cerâmicos e os principais processos de obtenção são:

- Processos Mecânicos (quebra, moagem e atomização de material fundido)
- Processos Químicos
- Processos Físicos
- Processos Eletrolíticos

Apresenta-se, em seguida, uma descrição dos processos mais utilizados atualmente na obtenção dos pós metálicos para a moldagem de pós por injeção, que é realizada via processo mecânico de moagem e/ou atomização.

No processo mecânico de obtenção de pós, realizado em materiais no estado sólido, o material é triturado obtendo-se partes com poucos milímetros de tamanho e que serão convertidos, posteriormente, em pós por impacto mecânico. Esta conversão para pós pode ser realizada utilizando Moinho de Bolas, Moinho Vibratório, Moinho de Rolos, Moinho de Atrito ou Moinho Planetário.

Na Figura 4, apresenta-se esquema do processo de moagem.

Figura 4 – Esquema do processo de moagem.

Na atomização, uma solução aquosa da liga usada é pulverizada em pequenas gotas que se solidificam em partículas de pó. Neste tipo de processo, o formato e o tamanho das partículas têm muita relação com os parâmetros utilizados, que podem ser:

- Temperatura do líquido⁹ (Como a temperatura afeta a tensão de superfície e a viscosidade, com o aumento de temperatura reduz-se, então, estas grandezas. Com isso, sabe-se que a tensão superficial exerce forte influência sobre o controle de tamanho e formato da partícula na atomização e, com o aumento de temperatura, a

tensão superficial irá ser reduzida. Sendo assim, conseqüentemente o fluxo do metal irá aumentar, observando-se queda na taxa de atomização por existir líquido mais fluido, reduzindo-se, na mesma proporção, o volume que passa pelo bico de atomização. Sabe-se que o mais importante é o volume de metal passando pelo bico de atomização e não a massa).

- Tensão superficial do líquido⁹ (Quanto maior a tensão superficial, maior a tendência de formar partículas arredondadas).

- Pressão e fluxo do meio de atomização⁹ (meio de atomização é o gás ou líquido impactado com o filete de metal fundido que irá se transformar em gotas atomizadas).

Há, também, influência do meio de atomização utilizado, podendo ser:

- Atomização à água ou a óleo
- Atomização a gás (Argônio ou Nitrogênio)
- Atomização Centrífuga
- Atomização a Vácuo

Na Figura 5, esquematiza-se, de maneira genérica, como é realizada a atomização.

Figura 5 - Elementos existentes em um sistema de atomização

Para cada processo, é obtido um formato de partícula, como pode ser visualizado na Figura 6.

Figura 6: Formato final da partícula em razão do processo de obtenção do pó empregado: (a) Esférico (b) arredondado (c) angular (d) irregular (e) cúbico (f) esponjoso. **Fonte:** Injection Molding of Metals and Ceramics p. 64(1997).

Na Tabela 2, apresenta-se um comparativo das características de cada técnica de obtenção das partículas de pó.

Tabela 2: Características dos pós em função da técnica de fabricação empregada.

Técnica	Tamanho (μm)	Forma	Material	Custo
Atomização a gás	5-40	Esférica	Ligas	Alto
Atomização água	6-40	Arredondada	Ligas	Moderado
Atomização a centrifuga	25-60	Esférica	Ligas	Alto
Atomização a plasma	2-40	Esférica	Ligas	Alto
Carbonila	0,2-10	Esférica	Elementos	Moderado
Oxi-Redução	1-10	Poligonal	Elementos	Moderado
Precipitação	0,1-3	Poligonal	Compostos	Baixo
Moagem	0,1-400	Irregular	Materiais Frágeis	Moderado

Fonte: Injection Molding of Metals and Ceramics (1997).

SISTEMAS LIGANTES

O sistema ligante é composto por polímeros de alta e baixa temperaturas de fusão, denominados de ligantes primários e secundários, respectivamente. Estes polímeros são utilizados como veículos temporários para se obter uma agregação adequada,

fazendo com que as partículas de pó metálico fiquem interconectadas até o início da etapa de sinterização, mantendo-se, assim, a integridade estrutural da peça injetada^{13,15}.

A característica desta massa de ligantes influenciará na compactação das partículas, na retração dimensional e na fluidez do material.

O sistema de ligantes deve atender alguns requisitos essenciais para o processo. No quesito fluidez, o ligante deve assegurar que os ligantes molhem a superfície das partículas para facilitar a mistura e a moldagem na cavidade do molde. É muito importante que a mistura atinja alguns critérios reológicos que irão depender da carga de sólido presente na mistura, características das partículas e taxa de cisalhamento. Na interação ligante e partículas, os ligantes devem prevenir que as partículas se desconectem desta carga de ligantes, uma vez que a peça perderia sua integridade estrutural. O sistema deve, também, garantir que, após a extração dos ligantes primários, exista quantidade suficiente de poros para que, na etapa de sinterização, os ligantes secundários, que mantinham a integridade estrutural da peça, possam ser removidos durante a sua vaporização, sem que ocorra pressão interna. Ademais, o sistema de ligantes deve ser de baixo custo e atender requisitos ambientais quanto à utilização de solvente para extração química.

Já que não existe um polímero único que possa atender todas essas características, utiliza-se, então, sistema de ligantes constituídos de uma mistura de diversos deles, para que se resultem numa massa de injeção com as características reológicas essenciais para a moldagem.

A tabela 3 indica as propriedades ideais que um sistema de ligantes deve apresentar⁹.

Tabela 3: Propriedades ideais para um sistema ligante

Fluidez

Viscosidade abaixo de 10Pa.s

Baixa mudança de viscosidade na temperatura de moldagem

Rápida mudança de viscosidade após resfriamento

Resistente e rígido após resfriamento

Pequeno tamanho de molécula

Mínima orientação de cadeia após moldagem

Interação com os pós

Baixo ângulo de contato entre as partículas

Aderência com o pó

Quimicamente inerte mesmo com alta taxa de cisalhamento e temperaturas elevadas

Termicamente estável durante mistura e moldagem

Extração

Componentes com características diferentes

Não corrosivo e decomposição não tóxica dos seus subprodutos

Temperatura de degradação acima da temperatura de moldagem

Decomposição abaixo da temperatura de sinterização

Processo de Produção

Barato e disponível

Ambientalmente correto e seguro

Baixa absorção de umidade e não volátil

Baixa degradação por ciclos de aquecimento

Boa lubrificação

Elevada condutividade térmica

Baixo coeficiente de expansão térmica

Solúvel em solventes não tóxicos, explosivos ou cancerígenos

Baixo comprimento de cadeia polimérica

Fonte: Injection Molding of Metals and Ceramics, p.84 (1997)

LIGANTES PRIMÁRIOS: Os ligantes primários devem possuir como característica essencial baixa temperatura de fusão e garantir, ao mesmo tempo, facilidade em ajustar a viscosidade da massa de injeção. A falta destes polímeros na etapa de moldagem pode ocasionar dificuldade na injeção, devido à alta viscosidade que pode ser atingida e criação de vazios que podem se formar devido à alta taxa de cisalhamento atingida durante a injeção, decorrente da baixa fluidez da massa de injeção, que serão os responsáveis por gerar espaços vazios na peça moldada, podendo se tornar fonte de defeitos na etapa de sinterização.

A viscosidade da mistura normalmente é de 20 a 200 Pas⁹, faixa, esta, que garante a manutenção do pó disperso sem interferir no processo de moldagem.

É essencial, também, que os ligantes utilizados possam inibir a separação ou aglomeração das partículas do pó metálico.

Basicamente, os ligantes primários podem ser removidos com solventes químicos, evaporação, sublimação ou reação catalítica.

LIGANTES SECUNDÁRIOS ou "BACKBONE": O ligante secundário deve fornecer resistência mecânica desde a etapa de injeção até o início da etapa de sinterização, sendo considerado o esqueleto da peça injetada, pois deve manter a integridade da

peça injetada mesmo após a remoção dos ligantes primários, onde forma-se um volume de poros na peça. Deste modo, é de extrema importância que o ligante secundário utilizado seja imiscível nos ligantes primários e que a temperatura de decomposição do ligante secundário seja superior ao do ligante primário.

2.3. MISTURA PÓ METÁLICO E SISTEMA LIGANTES

A mistura consiste, basicamente, em unir de forma homogênea o pó metálico com o sistema ligante, tendo como resultado uma massa de injeção com as características reológicas propícias para a moldagem.

Há um limite aceitável de volume de pó metálico/ligantes denominado carga crítica. A carga crítica é o limite em que as partículas de metal estão próximas e, ao mesmo tempo, envoltas com polímeros para garantir sua rigidez. Frequentemente, a carga sólida é expressa em percentual volumétrico e um valor máximo de 60 % é típico da PIM.

Caso a quantidade de carga crítica seja superior a 60%, a quantidade de polímeros será tão baixa que não será suficiente para atingir as características reológicas necessária para a etapa de injeção. Na Figura 7 estão esquematizados os três diferentes tipos de cargas críticas possíveis.

Devido a estas características da carga crítica, o material de injeção deve ser preparado com uma quantidade de carga de pó que varia de 4-6% abaixo do nível crítico⁹. A determinação da carga crítica pode ser realizada pela reometria capilar ou por reômetro de torque.

Figura 7 - Representação esquemática da disposição das partículas de pó metálico nas situações de: a) concentração crítica de pó, b) excesso de pó e c) excesso de ligantes. **Fonte:** Injection Molding of Metals and Ceramics, p.84 (1997)

A equação que expressa o volume da carga sólida na mistura é:

$$\text{Volume de Carga Sólida} = \frac{\left(\frac{W_p}{P_p}\right)}{\left(\frac{W_p}{P_p}\right) + \left(\frac{W_b}{P_b}\right)} \quad \text{Equação 1}$$

Onde W_p é a massa de pós da mistura, P_p a densidade do pó, W_b Massa de "binder" e P_b a densidade do "binder".

Caso seja necessário identificar a fração de massa de pó metálico que resulte num volume de carga sólido pré definido, pode-se usar a equação 2:

$$W_p = \frac{(P_p \times CS)}{(P_p \times CS) + (P_b \times (1 - CS))} \quad \text{Equação 2}$$

Onde W_p é a fração de massa de pó, ou carga sólida, P_p a densidade do pó metálico, CS a carga sólida que se deseja obter e P_b a densidade do binder.

Esta equação tem se mostrado a mais indicada para a determinação da carga crítica da mistura, ao passo que o outro é mais apropriado para a obtenção do perfil de viscosidade e grau de homogeneidade de uma mistura (HARIMA, 2003).

Quanto mais acima do limite crítico a carga de pó metálico situar-se, maior será a viscosidade da mistura.

Se a carga de ligantes for excessiva pode dificultar a retenção da forma do componente injetado após a extração dos ligantes.

A Figura 8 mostra de maneira simplificada a diferença entre os misturadores planetários e pás em "Z" utilizados para mistura do pó metálico o sistema de ligantes.

Figura 8 – Tipos de Misturadores: a) Misturador Planetário e b) Misturador do tipo pás em "Z".

Com base na carga sólida do material, consegue-se então definir a retração, que consiste na contração volumétrica que o material irá sofrer durante a sinterização. Portanto, é necessário que na fabricação do molde leve-se em conta o cálculo da contração linear, para que a cavidade do molde seja produzida numa dimensão tal que, após a sinterização a medida final desejada seja atingida.

Para se encontrar a contração do “feedstock” deve-se utilizar o percentual de carga sólida do material e utilizar a fórmula Y.

$$Y = 1 - \left(\frac{CS}{\left(\frac{\text{Densidade Final}}{\text{Densidade Aparente}} \right)} \right)^{1/3} \quad \text{Equação 3}$$

Onde CS é a carga sólida, dF a densidade final e dT a densidade teórica do material.

O fator Y encontrado irá demonstrar qual a contração volumétrica do material e com este fator podemos então calcular o tamanho da cavidade do molde para que se possa obter a medida final desejada após a sinterização, utilizando a seguinte fórmula:

$$Z = \frac{1}{(1-Y)} \quad \text{Equação 4}$$

2.4. MOLDAGEM

A moldagem da massa de injeção no interior da cavidade do molde é conseguida por aplicação de pressão e aumento da temperatura da massa de injeção. O material é transportado na máquina de injeção, apresentada na Figura 9, por um fuso, onde a massa de injeção é aquecida. No molde existe um sistema de refrigeração, para permitir a solidificação do material e aquisição da forma desejada. Durante o período em que o material resfria, ainda é necessário continuar a exercer alguma pressão, para evitar o retorno de material¹⁰.

Deve-se ter total cuidado com a temperatura do fuso, pois devido à presença de polímeros, pode ocorrer a degradação térmica dos mesmos, o que irá fazer com que a viscosidade da massa de injeção aumente e dificulte a moldagem na cavidade do molde.

Na Figura 9, pode-se observar os componentes de controle de uma injetora utilizada no processo MPI.

Figura 9 – Componentes básicos de controle de uma injetora

2.5. EXTRAÇÃO DOS LIGANTES

2.5.1. EXTRAÇÃO DOS LIGANTES PRIMÁRIOS

A etapa de extração dos ligantes é primordial e, também, uma grande fonte de defeitos. Os ligantes devem ser removidos de maneira lenta e sem que os vapores gerados produzam tensões internas, o que provocaria distorções no componente injetado.

Os ligantes primários são na grande maioria polímeros termoplásticos com baixos pesos moleculares. Existem várias técnicas utilizadas para a remoção dos ligantes primários como pode ser observado na tabela 4, cada um com suas vantagens e desvantagens⁹.

Tabela 4: Principais técnicas de extração de ligantes e suas respectivas vantagens e desvantagens.

Técnica de Extração	Principais Características	Vantagens	Desvantagens
Imersão em solvente	O componente é colocado em um solvente para extração seletiva de um ligante do sistema multicomponente via dissolução química.	O componente se mantém rígido sem reações químicas; há a abertura de uma estrutura porosa para subsequente fácil extração dos polímeros secundários.	Perigo devido ao solvente; cuidado com o manuseio e meio ambiente; requer secagem antes de aquecimento para a sinterização.
Extração supercrítica	Fluido aquecido e pressurizado acima ponto crítico para dissolver o ligante em um fluido.	Não há mudança de fase e a formação de defeitos é minimizada.	Rígido controle de temperatura e pressão; baixas taxas de extração (morosidade).

Condensação de vapor por solvente	Manutenção do injetado em vapor de solvente aquecido e permitir condensação para absorção de um ligante principal.	A baixa temperatura experimentada pelo componente diminui os defeitos e distorções.	Cuidados com o meio ambiente; saúde e toxicidade com o vapor de solvente; condensação e recobrimento; necessária secagem antes de aquecimento.
Despolimerização catalítica	Aquecimento do injetado em atmosfera contendo catalisador para continua despolimerização e retirada do ligante.	Processo rápido que trabalha tanto com seções de espessura delgadas como grandes; com excelente retenção de forma e alta automação.	Necessidade do molde ser aquecido; possíveis riscos com ácido nítrico e seus produtos de decomposição provenientes da catálise.
Difusão controlada por temperatura	Aquecimento lento do componente em um sistema de baixa pressão (Vácuo) com fluxo contínuo de gás para remoção dos produtos evaporados e fundidos.	Processo em uma etapa elimina o manuseio entre a extração de ligantes e sinterização (ciclo único).	O amolecimento do ligante permite a deformação do componente; equipamento caro; baixas taxas de extração; possível contaminação dos injetados e do forno.
Permeação controlada por temperatura	Passagem de gás sobre as peças em um aquecimento lento para contínua degradação do ligante.	Baixo custo de instalação; processo mais amplamente utilizado; não há desperdício de sólidos ou líquidos.	Pobre controle dimensional; processo relativamente lento com possibilidade de contaminação durante o aquecimento. Grande consumo de gás.
Sucção capilar	Aquecimento do injetado em um leito poroso (substrato) que absorve o ligante fundido.	Taxas iniciais altas; aplicável em uma ampla gama de polímeros; fácil controle.	Possibilidade de distorção devido aos múltiplos manuseios; problema com a disposição do ligante e separação da peça do leito.
Oxidação	Aquecimento do injetado em ar com simultânea queima do ligante e oxidação do pó para obtenção de resistência mecânica ao manuseio	Alta resistência ao manuseio após a extração de ligantes; efetiva remoção do carbono.	Baixo teor de carbono; processo lento; apenas aplicável para metais de baixa estabilidade de óxido e cerâmicos; possibilidade de reação exotérmica.

Fonte: Injection Molding of Metals and Ceramics (1997)

De acordo com as principais características comparadas, verifica-se que o processo de remoção do ligante primário com imersão em solvente apresenta maior

vantagem de aplicação, tendo em vista seu baixo custo e tempo de processo e aplicação na indústria.

A única desvantagem dá-se pelo fato de alguns solventes utilizados possuírem alto grau de toxicidade e dificuldade em seu descarte, porém, atualmente existem novos solventes que minimizam acentuadamente a toxidez do solvente ao meio ambiente e às pessoas que com ele trabalham.

Na escolha deste solvente, deve-se levar em conta a capacidade de dissolver os ligantes primários, mas, ao mesmo tempo, não ocorrer dissolução dos ligantes secundários.

O processo de remoção dos ligantes primários por imersão, de maneira resumida, consiste na imersão do componente no solvente selecionado até que o ligante seja totalmente removido. O solvente deve estar na temperatura adequada para a dissolução solvente/soluto, sendo que temperaturas muito baixas ou muito altas podem gerar tensões internas que resultam em defeitos.

A maneira de se avaliar a capacidade, temperatura e tempo necessário para o solvente selecionado remover o ligante primário é pela pesagem das peças antes e após a imersão, conforme indicado na fórmula Z. A massa do componente após a imersão deve ser o valor da massa do componente subtraído pela fração de massa de ligante primário presente na massa de injeção. Quanto menor o peso molar deste ligante, mais fácil e rápida será a extração.

A equação 5 é utilizada para encontrar o percentual de perda de massa durante a etapa de extração dos ligantes primários e certificar-se de que toda a massa destes ligantes foi removida.

$$\text{Percentual de perda de Massa} = \left(1 - \left(\frac{\text{massa final}}{\text{massa Inicial}} \right) \right) * 100 \quad \text{Equação 5}$$

Os solventes comumente utilizados são Cloreto de Metileno, Heptano, Hexano, Acetona e Eptol, de elevada toxidez, o que torna necessário o desenvolvimento de novos solventes menos poluentes.

A rede de poros obtida após a remoção dos ligantes primários é necessária para facilitar a remoção dos ligantes secundários, pois os mesmos são removidos na forma de vapor e esta rede de poros é necessária para facilitar a saída dos gases provenientes da decomposição dos ligante secundários. Caso não exista poros suficientes para facilitar a saída destes gases, ocorre o aumento de pressões

internas no produto o que responde pela maior quantidade de defeitos no mesmo, tais como deformidade localizada ou empenamento de todo o produto.

2.5.2. EXTRAÇÃO DOS LIGANTES SECUNDÁRIOS

A extração dos ligantes secundários é realizada utilizando-se um processo térmico, onde a massa de injeção sem os ligantes primários é aquecida lentamente, a fim de remover todo o ligante secundário presente, que até o momento era utilizado apenas como esqueleto da peça moldada.

A grande maioria dos polímeros utilizados como ligantes secundários são o PP e PMMA que possuem temperatura crítica de decomposição variando entre 100 e 350 °C e as temperaturas de patamar entre 400 e 600°C²⁰. Um método muito utilizado para a obtenção da curva de extração térmica dos ligantes secundários é a realização de uma análise TGA da mistura, sendo que o ensaio irá indicar as diferentes faixas de temperatura em que houve redução de massa, em função da decomposição dos polímeros presentes na mistura.

A extração do ligante ocorre quando o polímero começa a se decompor com o aumento de temperatura e o vapor gerado e, o resultado desta decomposição, é eliminado através dos poros que se formaram durante a extração dos ligantes primários. Por esta razão é que se deve aquecer lentamente a massa de injeção durante esta etapa, para evitar qualquer tipo de aumento de pressão interna que ocasionaria trincas ou defeitos internos, que influenciariam na qualidade final do componente injetado.

Durante o processo térmico de remoção do ligante secundário, é utilizada uma atmosfera inerte e com Vácuo. Na maioria das vezes, os gases utilizados na atmosfera são Hidrogênio ou Nitrogênio, com o intuito de gerar uma atmosfera inerte e, ao mesmo tempo, um fluxo de varredura que, juntamente com o Vácuo, faz com que o vapor da decomposição seja eliminado da atmosfera.

2.6. SINTERIZAÇÃO

A sinterização é um processo termicamente ativado no qual ocorre a consolidação das partículas de pó metálico por meio do transporte de massa, para que ocorra a densificação e se alcance as propriedades mecânicas desejadas. Nesta fase, portanto, é necessário que ocorra a difusão entre as partículas de metal através dos

espaços vazios que antes eram preenchidos pelos ligantes e que serviram apenas como veículo temporário para garantir as características geométricas do produto até esta etapa. Tais vazios foram criados após a extração dos ligantes durante as fases de extração dos ligantes e são responsáveis pela contração do material, pois quanto maior o volume de ligantes, maior será o número de vazios criados após a extração dos ligantes e maior será a contração deste material. A temperatura utilizada para ativação do processo geralmente situa-se entre 70 a 90% da temperatura de fusão do material^{27,28,31}.

O mecanismo mais importante neste transporte de matéria é a difusão, que é influenciado pela existência de defeitos cristalinos. O resultado do crescimento difusional é o aumento do contato entre partículas, onde no início pode ser observada a ligação entre as partículas pela formação do pescoço.

A Figura 10 indica o início do contato entre as partículas, o que irá fazer com que ocorra a densificação do material, atingindo-se, assim, as propriedades desejadas.

Figura 10 – Estágios da densificação do material

Na prática, existem, também, interações gás-sólido e outras reações entre os componentes e a mistura de pós do processo (Thümmeler & Oberacker, 1993). O processo é dependente da temperatura, sendo que há necessidade de energia mínima necessária para que ocorra o movimento atômico. Para tanto, é necessário que os átomos atinjam uma energia igual ou acima da energia de ativação.

Os mecanismos de transporte podem ser divididos em duas classes: Movimento individual dos átomos ou íons e Movimento coletivo.

No mecanismo via movimento individual dos átomos ou íons, podem ocorrer difusões do tipo superficial, volumétrica, nos contornos dos grãos, evaporação e condensação. Já no mecanismo de transporte por movimento coletivo, ocorrem as reações de movimento plástico, fluxo viscoso, deslizamento em contornos de grãos e rotação de partículas.

Durante a sinterização, todos os mecanismos citados podem ocorrer simultaneamente, porém, para cada tipo de material um mecanismo pode ser mais efetivo que os demais.

A sinterização não é um processo com mecanismos simples, sendo que os materiais sinterizam por meio da ação combinada de diferentes mecanismos de transporte de massa. Alterando o tamanho de partícula, tempo ou temperatura, o mecanismo de sinterização dominante também mudará, devido às diferentes sensibilidades dos parâmetros de processo.

Por exemplo, as difusões superficiais e em contornos de grãos são ativadas com pequenos tamanhos de partículas. Pequenas partículas exibem crescimento rápido do pescoço e, então, necessitam de menor tempo ou temperatura de sinterização para atingir um determinado grau de sinterização. Inversamente, grandes partículas sinterizam mais lentamente e requerem tempos mais longos e temperaturas maiores para alcançar o mesmo grau de densificação (Nóbrega Neto, 2001).

A tabela 5 indica outros parâmetros que podem influenciar na densificação do material sinterizado.

Tabela 5 - Parâmetros que podem influenciar nas propriedades finais do material sinterizado.

Composição química do material
Pós elementares ou Pré Ligados
Tamanho, forma e distribuição da partícula
Taxa de aquecimento do material
Atmosfera do forno
Temperatura de decomposição orgânica e de sinterização

Durante a sinterização, o material passa por três etapas até atingir a densificação final, sendo elas:

1° Estágio - formação dos pescoços: Haverá, ainda, uma estrutura de poros abertos de formatos irregulares, sendo ainda possível identificar as partículas. Inicia-se o contato entre as partículas formando os “*necks*” (pescoços de contato). A Figura 11 ilustra os pescoços em formação⁹.

Figura 11: Início da formação dos pescoços.

2° Estágio: As partículas começam a perder a identidade devido ao alto crescimento dos pescoços, formando uma rede interconectada e já pode ser observado o crescimento de grãos. Nesta etapa, ocorre maior percentual de densificação do material e já é definida grande parte das propriedades.

3° Estágio: Os poros se tornam isolados e arredondados, a densificação torna-se lenta, devido ao aprisionamento de gás nos interiores dos poros (german,1996). Uma das energias que contribuem para a sinterização é a alta energia superficial presente, que faz com que haja movimentos atômicos no sentido de diminuir a energia do sistema. A energia de superfície por unidade de volume depende do inverso do diâmetro da partícula, por isso, quanto menor a partícula, maior será a energia associada à mesma. Em cada contato formado, estabelece-se um contorno de grão com uma energia associada a ele. Os contornos de grãos são regiões de defeitos que proporcionam alta mobilidade atômica.

Na Figura 12, ilustra-se as 3 principais etapas do processo de densificação que ocorre na sinterização.

Figura 12: Três principais etapas de densificação durante a sinterização: a) início da formação dos pescoços, b) crescimento dos grãos e maior rede contato entre as partículas e c) contornos de grãos visíveis e partículas de pó metálico já densificadas³⁶.

A equação de Arrhenius indica que quanto maior a temperatura, maiores serão as ligações entre as partículas.

$$k = A \exp \left(\frac{-Ea}{R T} \right) \quad \text{Equação 6}$$

Onde K é a constante de velocidade, A constante pré-exponencial (depende, dentre outros, da área de contato), Ea a energia de ativação, R a constante dos gases e T temperatura.

A qualidade e o desempenho das peças sinterizadas de aço inoxidável estão relacionados à redução da concentração dos elementos intersticiais tais como o carbono, o oxigênio e o Nitrogênio. Segundo Lall (1991), uma das formas de contornar as influências negativas destes elementos é a utilização de altas temperaturas de sinterização.

O ciclo de densificação pode ser realizado de duas maneiras:

Ciclo Pré Sinterização e Sinterização: A extração dos ligantes secundários ocorre no mesmo ciclo de sinterização. A desvantagem deste ciclo é que a massa residual dos ligantes que possa não ter sido totalmente removida na etapa de extração química é eliminada em toda atmosfera de sinterização, podendo degradar componentes dos fornos e alterar as propriedades do material com as impurezas existentes nesta atmosfera.

Ciclo de Pré Sinterização seguido do Ciclo de Sinterização: É realizada toda a extração dos ligantes secundários e algum resíduo de ligante primário que possa não ter sido eliminado até a etapa de formação dos pescoços. Nesta fase, já ocorre 70% da densificação e, então, segue-se um ciclo de sinterização reduzido, apenas para atingir a densificação final. O ciclo de pré sinterização é comumente realizado em um

forno mais robusto e que é tolerante ao residual de ligantes que venha a ser lançado na atmosfera.

Quando o ligante é totalmente removido, existe a formação de um volume de poros que durante a sinterização é eliminado, pois a sinterização brevemente pode ser classificada como um processo em que as variáveis tempo e temperatura eliminam o volume de poros gerado nas etapas de extração de ligantes, fazendo com que ocorra uma retração dimensional.

A contração dos produtos sinterizados é inversamente dependente da densidade a verde. Quanto mais densa a peça a verde, menor será a contração, pois maior é a rede de contato entre as partículas de metal e consequentemente menor o volume de ligantes e poros que existentes.

A equação 7 indica a densidade da peça sinterizada, assumindo uma contração isotrópica na sinterização.

$$\rho_s = \frac{\rho_g}{\left(1 - \frac{\Delta L}{L_0}\right)^3} \quad \text{Equação 7}$$

Onde P_s é a densidade sinterizada, P_g a densidade a verde, ΔL a dimensão final menos a inicial e L_0 a dimensão inicial.

Segundo GERMAN(1997), genericamente um ciclo ótimo de sinterização é aquele onde ocorre rápido aquecimento a baixas temperaturas, seguido de aquecimento lento em temperaturas intermediárias (quando a densificação começa a ocorrer e o crescimento de grãos é retardado) com um curto aquecimento até alta temperatura e sendo mantido neste patamar por algum tempo, de acordo com cada material a ser sinterizado.

Materiais que durante a sinterização apresentam a formação de fase líquida ajudam na densificação, pois esta fase líquida melhora o transporte de massa, tornando a sinterização mais rápida.

Muitos problemas dimensionais estão atribuídos ao ligante residual existente em alta temperatura, falta de uniformidade do aquecimento e gravidade (quando a geometria da peça possui partes sem contato com o suporte de sinterização e atrito com o suporte de sinterização). Na Figura 13, observa-se a influência da temperatura com relação à porosidade, bem como sua consequência em algumas das propriedades do material.

Figura 13 – Influência da temperatura e porosidade em algumas propriedades dos materiais sinterizados.

A contração da maioria dos materiais em MPI situa-se entre 10 e 20%, com um valor médio de 15%^{9,37,40}. Esta contração está relacionada ao volume de poros da peça em função do volume de carga sólida, ou seja, quanto maior o volume de poros, maior a contração e, conseqüentemente, menor foi a carga sólida de metal utilizada.

A maioria das variações dimensionais depende, principalmente, das condições de moldagem. A sinterização irá apenas ampliar este problema. A equação 8 demonstra como encontrar a variação dimensional dos produtos sinterizados.

$$\Delta Dimensional = \left(\left(\frac{D_s}{D_f} \right) - 1 \right) \times 100 \quad \text{Equação 8}$$

Onde D_s é a densidade inicial e D_f a densidade final.

As principais técnicas de sinterização utilizam fornos resistivos e com auxílio de pressão.

A sinterização em forno resistivo é a mais utilizada em escala industrial. Nela, o material sinteriza apenas com o efeito da temperatura e, geralmente, as taxas de aquecimento são mais lentas, devido à inércia térmica destes equipamentos. Pode-se, ainda, manipular a atmosfera de sinterização com a utilização de gases inertes.

Já na sinterização com auxílio de pressão, são dois os fatores que promovem a sinterização simultaneamente: temperatura e pressão. O aumento da temperatura promove o aumento de transporte de material e a pressão intensifica ainda mais este transporte pela deformação plástica e deslizamento das partículas.

A temperatura de sinterização tem grande influência nas propriedades dos materiais sinterizados e em menor grau o tempo de sinterização. A sinterização na temperatura de 1149 °C^{9,43,44,50,51} promove a redução dos óxidos superficiais, redução dos poros, porém, não de maneira suficiente para se atingir a ductilidade e resistência ao impacto desejadas em uma liga de aço inox, isso porque a baixa temperatura a energia de ativação é menor o que não propicia a completa difusão entre as partículas de pó metálico.

Para a maioria dos aços inoxidáveis, a temperatura de sinterização próxima a 1232 °C, produz ductilidade e resistência ao impacto satisfatórias.

Já a sinterização na temperatura de 1316 °C^{9,50,51}, produz as mesmas características da temperatura de 1232 °C, porém, com alta densidade e melhor ductilidade. A alta densidade demonstra que a porosidade do material é bem pequena e isso deve-se ao fato de que, com maiores temperaturas, o fechamento dos poros é maximizado devido ao excessivo crescimento dos grãos, resultado da alta energia de ativação atingida com maiores temperaturas de sinterização, indicando que o tempo de sinterização deva ser diminuído.

Existem dois principais modelos de fornos de sinterização⁴⁹ no mercado, sendo eles:

- Forno de Batelada.
- Forno Contínuo.

Os fornos de batelada têm o diferencial de poderem trabalhar com Vácuo na câmara de aquecimento; já os fornos contínuos não apresentam esta característica, pois não possuem vedação da câmara de aquecimento.

Na Figura 14, pode-se observar um modelo de forno de sinterização contínuo, que possui uma esteira que transporta o material pelas diferentes etapas até a densificação do material.

Figura 14 – Forno contínuo

Os materiais são carregados no interior da câmara por meio de suportes que, na maioria das vezes, são cerâmicos por resistirem às altas temperaturas.

A Figura 15 ilustra um forno do tipo batelada, no qual é necessário carregar e descarregar bateladas de produtos e a possibilidade de se trabalhar com atmosferas de Vácuo, uma vez que todo o forno é selado.

Figura 15 – Forno do tipo batelada

2.7. ATMOSFERAS DE SINTERIZAÇÃO

O controle da atmosfera de sinterização é essencial para garantir que as propriedades mecânicas, precisão dimensional e aparência superficial possam atingir os requisitos estabelecidos de aceitação do material sinterizado.

As principais funções da atmosfera de sinterização são:

- Garantir a evaporação dos ligantes durante a fase de remoção dos mesmos e facilitar que este vapor seja removido da atmosfera do forno.

- Evitar reações indesejadas entre o material sinterizado e as fases gasosas presentes na atmosfera do forno.
- Reduzir os óxidos durante a sinterização
- Prevenir a oxidação durante o resfriamento.
- Controlar os níveis de carbono na atmosfera.

O controle da atmosfera de sinterização⁵⁵ implica diretamente na administração do equilíbrio do potencial químico entre gases e os componentes do material presentes no interior do forno.

Sob o ponto de vista termodinâmico, controlar a atmosfera significa evitar que exista qualquer gradiente de potencial químico entre o material e as fases gasosas e elementos químicos do material.

Para ser evitada a oxidação, deve-se, inicialmente, controlar o teor de O_2 , CO_2 e H_2O , o que diretamente implica no controle do potencial químico de oxigênio na atmosfera do forno, que deve ser menor que o equilíbrio do óxido com o metal.

Para se evitar a descarbonetação da peça, é necessário que o potencial químico do carbono na atmosfera do forno seja semelhante ao potencial de carbono presente na amostra.

A administração da atmosfera é baseada em três etapas, como indicado na Figura 16. Este controle é realizado tanto em um forno contínuo como em um forno do tipo batelada.

Figura 16 - Zonas da atmosfera de Sinterização

A resistência à corrosão é a principal propriedade dos aços inoxidáveis e, desta maneira, faz-se necessário um bom controle da atmosfera de sinterização para garantir esta propriedade.

Cada atmosfera de sinterização possui suas particularidades, porque cada uma responde diferentemente em número de reações químicas envolvendo o carbono, nitrogênio e oxigênio intersticiais e os detalhes destas reações implicam diretamente na resistência à corrosão e propriedades mecânicas dos materiais metálicos.

Outro fator importante no controle da oxidação dos aços inoxidáveis e que está ligado diretamente a proteção que a atmosfera de sinterização deve ser capaz de gerar, é a maneira com que o pó metálico foi produzido, pois, quando produzidos a partir da atomização por água, existe maior quantidade de oxigênio presente nas partículas, o que necessita uma atmosfera de maior proteção, devido ao potencial químico de ocorrer oxidação nestas partículas.

Os níveis de carbono e nitrogênio devem ser controlados desde a fabricação do pó metálico. Excessiva quantidade desses elementos pode provocar a formação de nitretos de cromo e carbonetos de cromo, que interferem diretamente na resistência à corrosão dos aços inoxidáveis. Estes precipitados podem ser identificados metalograficamente e por meio de testes especiais de corrosão.

As atmosferas de sinterização mais utilizadas são:

- Hidrogênio
- Misturas Hidrogênio e Nitrogênio
- Nitrogênio
- Argônio
- Vácuo.

Os principais parâmetros que devem ser monitorados em uma atmosfera de sinterização são: temperatura, ponto de orvalho, potencial de carbono, nível de oxigênio, pressão e fluxo de gás.

Estes parâmetros são de grande importância para controle das reações que possam ocorrer durante a sinterização.

Com relação às atmosferas usadas na sinterização de materiais metálicos, dentre elas Hidrogênio, misturas Nitrogênio-Hidrogênio, argônio e Vácuo, a maior preocupação é com as reações que possam envolver os materiais sinterizados e as

atmosferas utilizadas. Além disso, deve-se atentar ao ponto de orvalho da atmosfera de sinterização.

O ponto de orvalho é definido como a temperatura na qual o ar ou gás deve ser resfriado até que se inicie a condensação das partículas de água presentes. Quanto menor o ponto de orvalho da atmosfera de sinterização, menor será a chance de ocorrer reações de oxidação em um material metálico.

A temperatura de ponto de orvalho é sensível à pressão, pois esta afeta a pressão parcial de vapor de água do ar. Ao se elevar a pressão do ar (mantendo constante a temperatura), a temperatura de ponto de orvalho se eleva, e caso ultrapasse a temperatura do ar, ocorrerá condensação. Deve-se atentar também à pressão de vapor dos elementos presentes na liga, pois caso a pressão da atmosfera de sinterização seja menor que a pressão de vapor de algum elemento presente no material, este elemento irá se vaporizar e fará com que exista menor quantidade de massa do mesmo no material, podendo acarretar em perdas de propriedades mecânicas, magnéticas e resistência a corrosão.

Pós metálicos contêm concentração de oxigênio maior do que a dos aços. O oxigênio está presente nas superfícies e nos interiores das partículas de metal.

O conteúdo de água é medido pelo ponto de orvalho. Baixos pontos de orvalho, como -40°C , normalmente são indicados na sinterização de grande parte materiais sinterizados.

A seleção do ponto de orvalho é essencial para garantir uma atmosfera oxidante durante a extração dos ligantes e redutora de óxidos durante a temperatura de sinterização e resfriamento.

A oxidação dificulta a sinterização de ligas contendo cromo, alumínio e titânio.

Os óxidos presentes nas superfícies das partículas dificultam a sinterização e desenvolvimento das propriedades desejadas.

Para os metais sinterizados em altas temperaturas, baixos pontos de orvalho são importantes para promover a redução de óxidos e retenção do carbono.

A remoção dos óxidos garante uma melhor sinterização, ou seja, quanto mais redutora a atmosfera, menor será a quantidade de óxidos entre as partículas, o que acarretará um melhor contato entre as mesmas e consequentemente melhor densificação.

O diagrama de Ellingham é utilizado para indicar o equilíbrio das reações dos óxidos e metais com a atmosfera e apresenta uma linha para cada metal/óxido de

metal. Os pontos acima desta linha correspondem a atmosferas oxidantes, e para pontos abaixo da linha a atmosfera é redutora.

Este diagrama mostra o padrão de energia livre das reações em função da temperatura, para reações de oxidação de uma série de metais. Estas reações envolvem reações de fases gasosas com fases condensadas.

A utilização do diagrama visa calcular o equilíbrio da composição do sistema a fim de se obter uma atmosfera oxidante ou redutora de óxidos.

3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

3.1.FLUXOGRAMA DE DESENVOLVIMENTO DO TRABALHO

Na Figura 17 é apresentado o fluxograma referente aos procedimentos realizados neste trabalho.

Figura 17 – Fluxograma para elaboração da dissertação.

3.2. MATERIAIS UTILIZADOS

Para os ensaios foi utilizada uma amostra de massa de injeção de Aço Inox 17-4 PH, classificada como massa de injeção 01.

A tabela 06 indica as características da amostra

Tabela 6: Características da massa de injeção utilizada

Amostra	Tipo de Pó	Método de Obtenção do Pó	Formato da partícula	Tamanho de partícula	Densidade a Verde (g/cm³)	Densidade Sinterizada Teórica (g/cm³)	Carga Sólida (Volume)	% Massa Ligantes	% Massa Ligantes Primários
Massa de injeção 01	17-4 PH	Atomização Gás	Esférico	22µm	5.03	7.5	60%	7%	3.9%

A Figura 18 apresenta a amostra da massa de injeção utilizada nos ensaios.

Figura 18: Massa de injeção

Com as características da massa de injeção, tais como percentual de ligante, carga sólida e densidade, é possível definir a dimensão da cavidade do molde necessária para que durante a contração volumétrica na sinterização o produto atinja as dimensões especificadas. O fator Y indica qual o percentual de contração volumétrica do material, sendo dado pela fórmula:

$$Y = 1 - \left(\frac{CS}{\left(\frac{\text{Densidade Final}}{\text{Densidade Aparente}} \right)} \right)^{1/3} \quad \text{Equação 9}$$

Sendo CS a carga sólida do material, Densidade Final a densidade que material atingiu após sinterizado e densidade aparente a densidade especificada para o material.

Calculando-se o fator Y para a massa de injeção utilizada neste trabalho, com base na carga sólida e considerando que todas as amostras atingirão 100% da densidade

teórica tem-se, então, a contração volumétrica que as amostras irão assumir após a sinterização, conforme é apresentado abaixo na Equação 10:

Fator Y; Amostra 1

Dados:

Carga sólida da massa de injeção (CS) = 0.60 ou 60% de volume de metal

Densidade sinterizada: 7.5 g/cm³

$$Y_1 = 1 - \left(\frac{CS}{\left(\frac{\text{Densidade Final}}{\text{Densidade Aparente}} \right)} \right)^{\frac{1}{3}} \cdot 100 \quad \text{Equação 10}$$

$$Y_1 = 1 - \left(\frac{0.60}{\left(\frac{7.8}{7.8} \right)} \right)^{\frac{1}{3}} \cdot 100$$

$$\% Y_1 = 15,7$$

Portanto, a contração volumétrica teórica para a massa de injeção utilizada é de aproximadamente 15,7%. Com o fator Y conhecido pode-se, então, calcular o fator Z que corresponde à medida que a cavidade do molde deve possuir, obtida com a equação:

$$Z = \left(\frac{1}{(1-Y)} \right) \quad \text{Equação 11}$$

Onde Y é o fator de contração volumétrica citado anteriormente. Então, para a amostra que está sendo utilizada, com base no Fator Y encontrado anteriormente, resulta no seguinte fator Z:

Amostra 1:

$$Z_1 = \left(\frac{1}{(1-Y)} \right)$$

$$Z_1 = \left(\frac{1}{(1-0,156568)} \right) \quad \text{Equação 12}$$

$$Z_1 = 1,1856$$

Com o resultado encontrado na equação 12, pode-se, então, definir que durante a confecção do molde deve-se acrescentar o fator de aumento de 1,185% nas medidas do produto, para que quando ocorra a contração volumétrica, se atinja as medidas especificadas do mesmo. Não foram confeccionados diferentes tamanhos de cavidades de molde com relação ao fator Z da amostra de injeção devido ao custo elevado de fabricação do molde. Portanto, foi utilizado um molde já existente e considerou-se um desvio dimensional baseado na diferença entre o tamanho da cavidade e o Fator Z necessário.

3.3. ANÁLISES QUÍMICAS

As composições químicas das amostras foram determinadas no laboratório de Microscopia do Departamento de Engenharia de Materiais (SMM) da EESC/USP via EDX e a composição química nominal foi obtida da norma ASTM B883, conforme descrito na tabela 7.

Tabela 7: Composição química nominal do aço inoxidável 17-4 PH sinterizado, conforme norma ASTM B883 (% em peso)

		Fe	Ni	Cr	Co	Mo	C	Cu	Si	Mn	Nb+Ta	V	Outros
17-4PH	Min	Bal	3	15.5	-	-	-	3	-	-	0.15	-	0
	Max	Bal	5	17.5	-	-	0.7	5	1	1	0.45	-	1

3.4. ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS

O ensaio de TGA realizado na massa de injeção foi utilizado para se definir as temperaturas de decomposição de massa dos ligantes poliméricos, a fim de se remover todo o ligante secundário e iniciar a pré-sinterização dos corpos de prova antes dos mesmos serem sinterizados.

Para a análise termogravimétrica foi utilizado um equipamento Pyris 1 TGA da Parkin Elmer apresentado na Figura 19, que se encontra no Departamento de Engenharia de Materiais – EESC/USP, utilizando uma taxa de aquecimento de 5°C/minuto, em atmosfera inerte de Nitrogênio.

Figura 19 – Equipamento Termogravimétrico utilizado

3.5. INJEÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

Os corpos de prova foram injetados em uma injetora Arburg 270S utilizando um molde, Figura 20, confeccionado com placas de aço inoxidável com duas cavidades com o tamanho de 26,08mm x 26,12 mm x 2mm cada cavidade.

A temperatura de moldagem da massa de injeção foi de 190°C. A temperatura de aquecimento do molde foi de 43°C. A pressão de injeção manteve-se em 500 bar. Estes parâmetros foram fornecidos junto com a massa de injeção para que o processo atendesse as características reológicas.

Figura 20: Molde utilizado para injeção dos corpos de prova.

3.6. REMOÇÃO DOS LIGANTES PRIMÁRIOS E SECUNDÁRIOS

Para a remoção dos ligantes primários foi avaliada a possibilidade do uso do solvente Novec 72DA composto por uma mistura azeotrópica com a seguinte composição: éter metil nonafluorobutilo hidrofluoréter ($C_4F_9OCH_3$), nonafluorobutilo

éter etílico ($\text{C}_4\text{F}_9\text{OC}_2\text{H}_5$), trans-1,2-dicloroetileno (t-DCE) e isopropanol de menor impacto ambiental e de saúde industrial. O Cloreto de metileno que é tradicionalmente utilizado nesta etapa do processo, foi usado para fins de comparação.

A remoção dos ligantes primários (polímeros de baixa temperatura de fusão) foi realizada com a imersão de um corpo de prova em ambos os solventes na temperatura de 44°C durante 3 horas. A temperatura selecionada é o ponto de ebulição desses solventes e o tempo de 3 horas é comumente utilizado nas indústrias. Depois de selecionado o solvente para este trabalho, as amostras foram pesadas antes e depois da imersão no solvente em uma balança analítica Mettler Toledo, para verificar se toda a massa dos ligantes primários foi removida.

As Figuras 21 e 22 ilustram o equipamento de imersão para extração química e a balança analítica utilizada para a pesagem respectivamente

Figura 21: Equipamento utilizado para extração química dos ligantes

Figura 22: Balança Analítica utilizada para pesagem das amostras.

Após a extração dos ligantes primários, as amostras foram posicionadas em bandejas de cerâmica, conforme Figura 23, para realização da extração dos ligantes secundários e iniciar a formação dos pescoços antes das amostras serem sinterizadas.

Figura 23 – Bandeja de cerâmica utilizada nos ciclos de extração térmica e sinterização.

As bandejas foram posicionadas em um suporte de molibdênio para garantir que não existisse contato entre as amostras. Na Figura 24, pode-se observar a maneira com que os suportes de cerâmica foram dispostos dentro do rack de molibdênio durante a fase de extração dos ligantes secundários e formação dos pescoços.

Figura 24 – Bandejas posicionadas no “rack” de molibdênio utilizado para levar as amostras ao forno.

Após as 11 horas do ciclo de extração térmica, conforme descrito na Tabela 08, as amostras foram removidas e encaminhadas para a etapa de sinterização.

A remoção dos ligantes secundários ocorreu em um forno a Vácuo com atmosfera controlada de Nitrogênio durante 11 horas e fluxo de Nitrogênio de 10 litros por minuto. Na tabela 8 pode-se observar o tempo e a temperatura de aquecimento utilizados para

a remoção dos ligantes secundários e para o início do contato entre as partículas de pó metálico. As temperaturas e os patamares foram definidos de acordo com a análise termogravimétrica, com a qual foram obtidas as temperaturas de decomposição dos polímeros presentes na massa de injeção. Baixas taxas de aquecimento foram utilizadas para que a remoção dos polímeros ocorresse de forma lenta e evitasse a formação de fissuras ou defeitos nas amostras.

Para visualização das amostras e verificação de que os ligantes foram removidos, foi utilizado um Microscópio eletrônico de varredura FEI Inspect S50.

Tabela 8 – Ciclo de Extração dos ligantes secundários

Etapa	Temperatura (°C)	Tempo (minutos)	Taxa de Aquecimento (°C/minuto)	Fluxo de Nitrogênio (Litros por Minutos)
#1	250	174	2	10
#2	250	60	Patamar	10
#3	450	80	2	10
#4	450	60	Patamar	10
#5	900	75	5	10
#6	900	105	Patamar	10

3.7. SINTERIZAÇÃO

A Sinterização ocorreu em um forno a Vácuo nas temperaturas de 1250°C e 1330°C. Os tempos de sinterização nestes patamares foram de 30 e 60 minutos.

A taxa de aquecimento da temperatura ambiente até o patamar de sinterização foi de 10°C por minuto. As atmosferas de sinterização utilizadas foram: Alto Vácuo, Pressão Parcial de Hidrogênio e Nitrogênio. A pressão parcial utilizada nas atmosferas com Hidrogênio e Nitrogênio foi de 15mbar, a fim de se evitar a perda do cobre e outros elementos que possuem maior pressão de vapor e o fluxo destes gases foi de 17 litros/ minuto. O resfriamento ocorreu durante 90 minutos, utilizando-se ventilação forçada. Na tabela 9 pode-se observar os principais parâmetros da sinterização das amostras.

Tabela 9 – Parâmetros de Sinterização utilizados nos ensaios

Temperatura de Sinterização (Minutos)	Tempo de Sinterização (minutos)	Atmosfera	Pressão	Fluxo de Gás (litros por minuto)
1250°C	30 minutos	Alto Vácuo	1×10^{-5} torr	-
		Pressão Parcial de Nitrogênio	40 mbar	17
		Pressão Parcial de Hidrogênio	40 mbar	17
	60 Minutos	Alto Vácuo	1×10^{-5} torr	-
		Pressão Parcial de Nitrogênio	40 mbar	17
		Pressão Parcial de Hidrogênio	40 mbar	17
1330°C	30 minutos	Alto Vácuo	1×10^{-5} torr	-
		Pressão Parcial de Nitrogênio	40 mbar	17
		Pressão Parcial de Hidrogênio	40 mbar	17
	60 minutos	Alto Vácuo	1×10^{-5} torr	-
		Pressão Parcial de Nitrogênio	40 mbar	17
		Pressão Parcial de Hidrogênio	40 mbar	17

A motivação para utilização da atmosfera de alto vácuo é a de que fornos de batelada possuem potentes bombas de vácuos já acopladas ao equipamento e que propiciam baixíssimos níveis de vácuo o que poderá propiciar atmosferas altamente inertes, o mesmo ocorre com a atmosfera de nitrogênio, este gás possui um custo muito baixo e ao mesmo tempo apresenta-se como um bom gás inerte e quando ambos os tipos de atmosferas são comparadas com a atmosfera redutora mais utilizada, a atmosfera de Hidrogênio, é possível verificar a grande diferença de custo

e risco operacional envolvido em fornos que utilizam atmosferas baseadas em hidrogênio. O hidrogênio possui elevado risco de explosão e seu custo é muito alto.

3.8. ANÁLISES DIMENSIONAIS

As análises dimensionais das amostras foram realizadas em Projetor de perfil da marca MITUTOYO. O projetor de perfil fornece as medidas através da imagem ampliada, que é projetada sua tela através da luz que incide na amostra, onde existe duas linhas perpendiculares que são utilizadas como referências na medição. O projetor possui uma mesa de coordenadas móvel com dois cabeçotes micrométricos que são utilizados para referenciar a amostrar e cotar as medidas.

A Figura 25 mostra o projetor de perfil utilizado.

Figura 25: Projetor de Perfil utilizado para medição dimensional das amostras.

3.9. ANÁLISES DE DENSIDADES

As análises de densidades das amostras sinterizadas foram realizadas utilizando-se um picnômetro a Hélio conforme Figura 26. A densidade alvo seguida foi a da norma MPIF (Metal Powder Industries Federation) 35, onde para o aço inox 17-4 PH sinterizado a densidade especificada é de 7.5 g/cm^3 .

Figura 26: Picnômetro a hélio utilizado para medição das densidades das amostras.

3.10. ANÁLISES MICROESTRUTURAIS

As amostras sinterizadas foram embutidas, lixadas até a lixa 2000 e polidas com pasta de Alumina, sendo posteriormente atacadas com Água Régia durante 1 minuto para avaliação da microestrutura.

3.11. ENSAIOS DE DUREZA

A dureza prevista para o aço inox 17-4 PH sinterizado prevista na norma ASTM B883, para o aço inox 17-4 PH é de 27 HRC.

Para a realização dos ensaios de dureza foi utilizado um Microdurômetro da Buheler em escala Vickers. A carga utilizada foi de 1 kgf.

Na conversão da escala Hockwell C para Vickers, a dureza deste material deverá ser de no mínimo 279 Hv.

3.12. ENSAIOS DE RESISTÊNCIA À CORROSÃO

Foram realizados ensaios de resistência a corrosão seguindo a Norma ASTM B 895 – Método padrão para avaliação da resistência a corrosão de aço inox de metalurgia do pó por imersão em solução de cloreto de sódio. A solução de cloreto de sódio consiste em uma solução contendo 5% de massa de NaCl e água destilada. A quantidade da solução de cloreto de sódio é definida em 25mm acima do ponto mais alto da amostra até a superfície da solução, devendo-se então tampar o recipiente deixando de 1/3 a 2/3 de espaço livre entre a superfície da solução e a tampa do recipiente utilizado. Esta norma cita dois métodos para a avaliação da resistência a corrosão, o primeiro método é recomendado para se verificar a resistência a corrosão

do aço inoxidável sinterizado a partir das condições do material e processamento que foram utilizadas. Já o segundo método é recomendado para avaliação das variáveis de processamento que foram utilizadas na produção das amostras. Neste trabalho optou-se por utilizar o segundo método a fim de se avaliar a resistência a corrosão adquirida pelas amostras sinterizadas nas diferentes condições de atmosfera de sinterização.

Para medir o nível de resistência a corrosão, nos dois métodos, foi utilizado o modelo de padrões visuais apresentados na Figura 27.

Figura 27 – Padrão visual para avaliação do nível de corrosão das amostras imersas na solução de cloreto de sódio.

Deve-se então avaliar o nível de corrosão das amostras e definir de acordo com o padrão acima proposto o nível de corrosão encontrado nas mesmas, para facilitar a pontuação utilizaremos o critério a seguir:

1 para 0%, 2 para menor que 1%, 3 para entre 1 e 25% e 4 para acima de 25% de corrosão.

As amostras foram lixadas e polidas e depois limpadas com imersão em um béquer contendo álcool isopropílico e submetidas a ultrassom durante 25 minutos. Após este período as amostras foram manuseadas apenas com luva e pinça, a fim de se evitar qualquer tipo de contaminação. Todos os ensaios de resistência a corrosão foram realizados no laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento da 3M.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. ANÁLISES QUÍMICAS

Os resultados das análises químicas são apresentados nas tabelas 10 e 11. Os principais elementos de liga do aço inox 17-4 PH são o Cromo e o Níquel, especificados pela norma ASTM B883 os teores 15,5% a 17,5% Cr e 3% a 5% %Ni. Considerando-se que os resultados foram obtidos por meio de microsonda eletrônica, que é um ensaio semi-quantitativo, os resultados obtidos devem ser considerados apenas comparativamente. Na Tabela 10, pode-se observar o teor de cromo das amostras nas diferentes atmosferas e tempos de sinterização.

Tabela 10 – Porcentagem em peso de Cromo das amostras.

Ciclo	Atmosfera	% Cr
1250°C @ 30 min	Vácuo	17.04
	Nitrogênio	17.6
	Hidrogênio	17.78
1250°C @ 60 min	Vácuo	16.56
	Nitrogênio	17.49
	Hidrogênio	17.1
1330°C @ 30 min	Vácuo	15.79
	Nitrogênio	16.54
	Hidrogênio	16.64
1330°C @ 60 min	Vácuo	15
	Nitrogênio	16.83
	Hidrogênio	16.83

Com o aumento da temperatura e tempo de sinterização, o percentual de massa de cromo da liga reduz, ligeiramente, nas atmosferas onde se utilizou pressão parcial com Hidrogênio e Nitrogênio sendo o resultado considerado semelhante para as mesmas. A Pequena diferença existente entre as duas atmosferas na temperatura de 1330°C deve-se ao fato de que a massa de injeção possui uma especificação de massa de cromo e diferentes amostras desta massa podem apresentar uma ligeira diferença na quantidade de massa de cromo, podendo poranto, considerar que esta diferença visualizada, ocorre em relação a estas leves variações de massa de cromo existente na massa de injeção. Já na atmosfera a Vácuo, este percentual reduziu-se drasticamente com o aumento da temperatura. Isso deve-se ao fato de que a pressão do forno em Vácuo não foi suficiente para manter a pressão de vapor do elemento cromo estável durante a sinterização, fazendo com que o mesmo evaporasse na atmosfera. Segundo German 2007, a atmosfera de sinterização em Vácuo propicia

excelente redução de óxido devido à baixa pressão parcial de oxigênio presente, porém, não é indicada em casos onde se exista elementos que se evaporem facilmente, devido à alta pressão de vapor dos mesmos, o que foi confirmado nesta análise do elemento Cromo.

Na Tabela 11, observa-se que o percentual de níquel da liga encontra-se ligeiramente estável, para todas as amostras usadas, uma vez que a pressão de vapor do níquel é mais baixa e todas as atmosferas de sinterização forneceram pressão suficiente para evitar a evaporação deste elemento de liga.

Tabela 11 – Porcentagem de massa de Níquel das amostras.

Ciclo	Atmosfera	% Ni
1250°C @ 30 min	Vácuo	3.96
	Nitrogênio	3.81
	Hidrogênio	3.81
1250°C @ 60 min	Vácuo	3.69
	Nitrogênio	3.93
	Hidrogênio	4.04
1330°C @ 30 min	Vácuo	4.48
	Nitrogênio	4.29
	Hidrogênio	4.03
1330°C @ 60 min	Vácuo	4.67
	Nitrogênio	3.92
	Hidrogênio	4.16

4.2. ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS

Para definição das temperaturas de remoção do ligante secundário, foram realizadas análises termogravimétricas a fim de se definir os patamares de temperaturas de decomposição dos ligantes. Na Figura 28, apresenta-se a curva do percentual de perda de massa de injeção e, na Figura 29, a curva da derivada em função da perda de massa.

Figura 28 – Percentual de perda de peso de ligantes poliméricos em função da temperatura

Figura 29 – Derivada de perda de massa dos ligantes poliméricos em função da temperatura.

Ambos os gráficos apresentam, de maneira clara, os pontos em que houve maior perda de massa da amostra. O peso da amostra, ao longo do tempo, sofre reduções significativas nos momentos em que ocorre decomposição dos polímeros existentes na mistura. Os picos demonstram em qual temperatura ocorreu maior perda de massa.

Na Figura 29 é possível observar que a perda de massa ocorre em dois pontos diferentes, um na temperatura 250°C e o outro a 450°C. Na Figura 30 verifica-se a derivada de perda de massa da amostra a fim de se verificar os dois pontos com maior perda de massa, onde é possível validar que as duas principais temperatura de remoção de massa dos ligantes secundários ocorre nas temperaturas de 260°C e 450°C respectivamente.

Estas duas temperaturas indicam a presença de dois diferentes tipos de ligantes na massa de injeção e que por sua vez possuem diferentes temperatura de decomposição.

Com base nestes resultados foi possível portanto, definir as temperaturas onde deveriam ocorrer os patamares de temperatura a fim de se possibilitar tempo suficiente para extração total dos ligantes antes de mudar para a faixa de temperatura de pré sinterização.

4.3. INJEÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

Os corpos de provas foram injetados seguindo os parâmetros de injeção estabelecidos pelo fornecedor da massa de injeção. Na Figura 30, pode-se observar as amostras após injeção.

Figura 30 – Corpos de prova após injeção

4.4. REMOÇÃO DOS LIGANTES

Nesta fase, avaliou-se o comportamento de dois diferentes tipos de solvente onde foi possível observar que o solvente Novec 72DA apresentou melhor eficiência na extração dos ligantes primários presentes na massa de injeção utilizada. Os resultados do comparativo entre os dois solventes podem ser vistos na Figura 31.

Figura 31 – Percentual de massa removida nos dois solventes testados.

Após verificar a possibilidade da utilização do solvente Novec 72DA, iniciou-se a imersão das amostras injetadas neste solvente durante 3 horas, a temperatura de 44°C. As amostras foram pesadas para se avaliar o percentual de massa removido, a fim de garantir que toda a massa de ligante primário fosse removida e garantir a estrutura de poros criados para facilitar a eliminação dos vapores gerados durante a fase de extração dos ligantes secundários. Na tabela 12, pode-se observar o peso das amostras antes e depois da extração dos ligantes primários e o respectivo percentual de massa. Na coluna “% Massa de ligantes Primários” é apresentado o percentual de massa existente e que deveria ser removido. Verifica-se que os valores ficaram bem próximos e que o processo de extração dos ligantes via solvente químico para estas amostras foi eficaz.

Tabela 12 – Percentual de remoção da massa dos ligantes primários via extração química

AMOSTRA	Peso antes da extração dos ligantes (gramas)	Peso após a extração dos ligantes(gramas)	% Perda de Massa	% Massa de Ligantes Primários
Massa de injeção 01	122.987	118.320	3.82%	3.90%

Foi realizada microscopia eletrônica de varredura com a amostra ainda a verde, a fim de se verificar o estado em que se encontrava as partículas de metal. Após a injeção as partículas, as mesmas devem estar todas envoltas dos ligantes, a fim de garantir a boa rigidez estrutural durante as etapas de extração dos ligantes. Como se observa na Figura 32, as partículas de metal encontram-se envoltas pelos ligantes após a injeção das mesmas.

Figura 32 – Microscopia eletrônica de varredura da amostra a verde, mostrando os polímeros envolvendo as partículas de metal.

Após a extração dos ligantes primários, é necessário que uma estrutura de poros se forme, a fim de se auxiliar a remoção dos ligantes secundários e que garanta a forma estrutural da amostral até a fase de sinterização. Esta estrutura de poros é fundamental, pois deve garantir que na fase remoção dos ligantes secundários, que ocorre com auxílio de temperatura e pressão, o vapor da degradação dos ligantes secundários saia de forma lenta e sem gerar pressão interna, caso contrário existe a possibilidade de formação de trincas ou deformações nas amostras.

A Figura 33 mostra imagens de uma microscopia eletrônica de varredura (MEV) realizada após a extração dos ligantes primários via extração química, onde pode-se observar a estrutura de poros gerada.

Figura 33 – Microscopia eletrônica de varredura mostra claramente a estrutura de poros criada após a extração química dos ligantes primários.

A fim de garantir que ocorra toda a extração dos ligantes secundários, foi realizada uma análise em microscópio eletrônico de varredura (MEV) em uma amostra, Figura

34, onde verifica-se a inexistência de ligantes sendo possível visualizar o contato entre as partículas de pó metálico e formação dos pescoços. A formação dos pescoços garante melhor redução de poros e densificação no material na etapa de sinterização.

Figura 34 – Microscopia eletrônica de varredura da amostra após a extração térmica dos ligantes secundários e a pré sinterização, com início da formação do contato entre as partículas e formação dos pescoços da amostra.

A inexistência de ligantes na etapa de sinterização é essencial; pois, caso exista algum tipo de polímero residual, este mesmo irá se decompor e poderá fazer com que o nível de carbono aumente na liga, devido à utilização de polímeros de alta temperatura de fusão como ligantes secundário de cadeias de hidrocarbonetos.

4.5. ANÁLISES DE DENSIDADES

Os resultados da análise de densidade com a utilização do picnômetro a hélio, podem ser observados na Tabela 13.

Tabela 13 – Resultados das análises de densidade

Ciclo	Atmosfera	Densidade (g/cm ³)
1250°C – 30 min	Vácuo	7.31
1250°C – 30 min	Nitrogênio	6.94
1250°C – 30 min	Hidrogênio	7.16
1250°C – 60 min	Vácuo	7.35
1250°C – 60 min	Nitrogênio	6.96
1250°C – 60 min	Hidrogênio	7.49
1330°C – 30 min	Vácuo	7.49
1330°C – 30 min	Nitrogênio	7.35
1330°C – 30 min	Hidrogênio	7.58
1330°C – 60 min	Vácuo	7.45
1330°C - 60 min	Nitrogênio	7.26
1330°C - 60 min	Hidrogênio	7.45

Na Figura 35, apresenta-se as densidades obtidas após as sinterizações das amostras nas atmosferas de Hidrogênio, Nitrogênio e Vácuo. As amostras sinterizadas na atmosfera de Hidrogênio apresentaram maiores densidades, quando comparadas com as atmosferas de Nitrogênio e Vácuo nas mesmas temperaturas e tempos de patamar. Quanto maior a densidade do material, menor será a rede de poros existente na amostra, o que proporciona melhoramento das propriedades mecânicas e de resistência à corrosão do aço inoxidável.

Figura 35 – Densidade média das amostras em diferentes temperaturas e atmosferas de sinterização.

4.6. ANÁLISES DIMENSIONAIS

Os resultados das análises dimensionais são apresentados na Figura 36, na qual verifica-se a contração dimensional do material em relação ao tamanho da amostra a verde, injetada, com a amostra sinterizada. O tempo e a temperatura de sinterização apresentam grande influência na contração do material e podem ser intercambiáveis. Por exemplo, quando se considera o tempo de ciclo com a temperatura de sinterização de 1250°C durante 60 minutos com o ciclo de 1330°C durante 30 minutos, nas atmosferas de Hidrogênio e Vácuo, atinge-se dimensionais similares. A atmosfera de sinterização em Hidrogênio apresentou ligeira eficiência na contração das amostras quando comparada com as demais utilizadas. Tal situação deve-se ao fato de que a atmosfera de Hidrogênio promove maior redução de óxidos, facilitando o contato superficial entre as partículas e o início da densificação.

Figura 36 – Contrações volumétricas das amostras sinterizadas.

As atmosferas de sinterização que propiciaram maiores densidades foram Hidrogênio e em Vácuo. Isto deve-se ao fato de que a atmosfera de Nitrogênio revelou ser menos eficiente na contração volumétrica do material, pois o efeito de redução de óxidos não é tão eficiente quanto o das atmosferas de Hidrogênio e Vácuo, o que faz com que exista menor quantidade de energia superficial livre nas superfícies das

partículas de metal, acarretando maior dificuldade na densificação e, conseqüentemente, maior quantidade de poros (GERMAN, 2007).

Os tratamentos que produziram as densidades requeridas pela Norma (7.5 g/cm³), foram os realizados na temperatura de 1330 °C e nas atmosferas de Hidrogênio e Vácuo.

Isto deve-se ao fato de que a baixas temperaturas, em torno de 1149°C por exemplo, a redução dos óxidos superficiais e o fechamento dos poros ocorre em taxas lentas, enquanto que com o aumento da temperatura para 1232°C, propicia-se aumento da taxa de redução de óxidos e fechamento dos poros o que resulta em melhor ductilidade e resistência ao impacto. Temperaturas mais elevadas permitem tempos de sinterizações menores, pois com o aumento energia do sistema, o fechamento dos poros e redução de óxidos é maximizado. Porém, deve-se considerar que tempo mais prolongados em temperaturas mais elevadas podem influenciar negativamente, abaixando a densidade, devido a formação de poros produzidos pela volatilização de elementos de liga.

A baixa densidade atingida pelas amostras sinterizadas na atmosfera de Nitrogênio é justificada pela inexistência de potencial de redução de óxidos que esta atmosfera promove, o que acarreta a existência de óxidos, dificultando a ocorrência de difusão entre as partículas de pó metálico, tornando o material menos denso, interferindo diretamente na densidade do mesmo.

4.7. MICROESTRUTURAS

Após a preparação metalográfica, realizou-se ataque químico com água régia para realização das análises microestruturais. Na Figura 37 apresenta-se as imagens fotomicrográficas obtidas.

Figura 37 - Fotomicrografias das amostras obtidas nas diferentes condições de ensaio.

A microestrutura da amostra sinterizada em atmosfera de Nitrogênio nas temperaturas de 1250°C, durante 30 e 60 minutos apresenta elevada quantidade de poros. O mesmo não ocorre nesta faixa de temperatura com as amostras sinterizadas nas atmosferas de Hidrogênio e Vácuo.

A formação da fase ferrítica prevista no diagrama de fases, ocorre acima de 1220 °C na atmosfera de Hidrogênio, facilitando a contração e densificação do material.

O Nitrogênio age como estabilizador de austenita. Esta fase faz com que o material apresente uma densificação mais lenta, retardando o total fechamento dos poros.

Observa-se uma quantidade de poros mais acentuada na atmosfera de Nitrogênio, o que influenciou nas baixas densidade das amostras (Fig. 36). As imagens que representam as amostras sinterizadas a 1250°C, durante 60 minutos nas atmosferas de Hidrogênio, Nitrogênio e Vácuo, respectivamente, é possível verificar que para as atmosferas de Hidrogênio e Vácuo foi obtida uma maior redução dos poros. Isto deve-se ao fato de que, o Nitrogênio age como estabilizador da fase austenítica, sendo esta fase responsável por uma densificação mais lenta. Nas temperaturas de 1330°C, durante 30 e 60 minutos, é possível observar a pequena ocorrência de poros em todas as amostras. Deve-se considerar que, com o aumento da temperatura, aumenta-se, portanto, a energia de ativação para o crescimento dos grãos e, conseqüentemente, melhor a densificação final atingida.

É importante destacar que, conforme descrito por GERMAN 2007, com o aumento de temperatura ocorre crescimento dos tamanhos dos grãos e menor porosidade, uma vez que o aumento de temperatura promove o aumento da energia de ativação entre as partículas de pó metálico, acarretando em maior contato superficial entre elas e, conseqüentemente, no aumento da densificação final.

4.8. ENSAIOS DE DUREZA

Há uma relação direta na porosidade e dureza do material. As amostras sinterizadas em Nitrogênio a temperatura de 1250°C, nos tempos de 30 e 60 minutos, foram as que apresentaram as menores durezas, sendo inclusive menores que a dureza especificada para o aço inoxidável em estudo (dureza mínima de 279 HV). Esta dureza deve-se ao fato de existir grande quantidade de poros, que não foram fechados na etapa de sinterização pela baixa temperatura, juntamente com a baixa

força motriz de sinterização, atingida nesta faixa de temperatura com a atmosfera de Nitrogênio.

As amostras sinterizadas nas atmosferas de Vácuo e Hidrogênio apresentaram níveis de dureza semelhantes, mesmo tratadas em baixas temperaturas. Uma vez que as atmosferas de Vácuo e Hidrogênio são redutoras de óxidos satisfatórias para que a energia de ativação, para início da sinterização, não seja reduzida pelos óxidos que poderiam estar em contato com as partículas de pó metálico caso não ocorresse a redução. A relação entre porosidade e contração do material pode ser observada quando se comparam os resultados das contrações volumétricas das amostras e a imagens da microestrutura, onde pode-se observar que existe uma correlação entre contração volumétrica e nível de porosidade, ou seja, a contração volumétrica do material sinterizado é inversamente proporcional à quantidade de poros nas amostras.

Foi gerado um gráfico do efeito entre as variáveis utilizadas com a média dos resultados da dureza final, que pode ser observado na Figura 38.

Figura 38 – Efeito das variáveis temperatura, tempo e atmosfera de sinterização na dureza.

Verifica-se que as atmosferas de Hidrogênio e Vácuo na temperatura de 1330°C, durante 30 minutos, propiciaram durezas médias um pouco acima da amostra sinterizada em Nitrogênio, que apresentaram uma maior quantidade de poros.

4.9. RESISTÊNCIA A CORROSÃO

A Figura 39 apresenta as imagens das amostras após polimento e limpeza, antes de serem imersas no banho de NaCl.

Figura 39 - Amostras preparadas para a imersão em solução de cloreto de sódio (NaCl)

Após a limpeza das amostras, as mesmas foram identificadas com números e acondicionadas em béqueres com a solução de cloreto de sódio (NaCl). Foram realizadas análises visuais nos intervalos de 30 minutos, 1 hora, 2 horas, 4 horas, 8 horas, 24 horas, 48 horas, 72 horas 96 horas e 144 horas a partir do momento em que elas foram inseridas na solução de cloreto de sódio (NaCl).

Na avaliação foi possível observar que a partir de 12 horas de ensaio já era possível visualizar sinais de corrosão na amostra 5 e que esta foi aumentando até que estabilizou em 144 horas.

A Figura 40 apresenta o aspecto visual das amostras após 144 horas de imersão na solução de cloreto de sódio (NaCl).

Figura 40 – Análise visual das amostras após 144 horas imersas em solução de NaCl.

Por meio das imagens obtidas, é possível utilizar o padrão que consta na Figura 26 para qualificar o nível de corrosão atingido por cada amostra, onde A representa 0%, B menor que 1%, C maior que 1% e menor que 25% e D corrosão acima de 25% do corpo da amostra.

Na Tabela 14, são apresentados os diferentes níveis de corrosão atingidos pelas amostras.

Tabela 14 - Nível de corrosão adquirido após 144 horas.

Amostra	Temperatura (°C)	Tempo de Patamar (min)	Atmosfera de Sinterização	% de Corrosão	Pontuação
1	1250	30	Vácuo	0%	1
2	1250	60	Vácuo	<1%	2
3	1330	30	Vácuo	0%	1
4	1330	60	Vácuo	0%	1
5	1250	30	Nitrogênio	>25%	4
6	1250	60	Nitrogênio	>1% e <25%	3
7	1330	30	Nitrogênio	0%	1
8	1330	60	Nitrogênio	0%	1
9	1250	30	Hidrogênio	<1%	1
10	1250	60	Hidrogênio	0%	1
11	1330	30	Hidrogênio	0%	1
12	1330	60	Hidrogênio	0%	1

As amostras sinterizadas na atmosfera de Nitrogênio foram as que apresentaram as menores resistência a corrosão, chegando uma delas a mais de 25% de corrosão.

Na Figura 41, verifica-se um gráfico indicando o efeito da Atmosfera de sinterização na resistência à corrosão das amostras.

Figura 41 – Efeito da atmosfera de sinterização na resistência a corrosão.

Nas atmosferas de Hidrogênio e Vácuo, obteve-se a melhor resistência à corrosão. Já na atmosfera de Nitrogênio, foi encontrado o mais baixo nível de resistência à corrosão.

Como esperado, quanto menor a dureza, menor a resistência à corrosão devido ao fato de que materiais sinterizados necessitam de altas taxas de contração para que se atinja a densidade esperada, sendo que qualquer volume de vazio na amostra sinterizada facilita a corrosão.

Na Figura 42, observa-se a efeito da densidade das amostras e as resistências a corrosão obtidas.

Figura 42 - Efeito da densidade na resistência a corrosão.

A resistência a corrosão não é completamente determinada observando apenas a densidade, pois a amostra pode ter atingido densidade final razoavelmente alta, mas, ao mesmo tempo, a atmosfera protetora não foi suficiente para evitar a formação de nitretos de cromo que podem prejudicar a camada passiva de proteção do cromo o que interfere diretamente na resistência à corrosão do material. Baixas densidades induzem menor resistência a corrosão.

As amostras sinterizadas na atmosfera de Hidrogênio, e que apresentaram menor densidade, apresentaram leve diminuição na resistência à corrosão. Outro fator

importante a destacar é que a atmosfera de Hidrogênio foi a que resultou no maior nível de densidade quando comparada às demais atmosferas utilizadas.

As amostras obtiveram densidades baixas, muito abaixo inclusive que as sinterizadas nas atmosferas de Hidrogênio e Vácuo. Sendo assim, conseqüentemente, o nível de corrosão das mesmas foi maior que todas as atmosferas utilizadas para comparação.

As amostras sinterizadas em Vácuo apresentam características de resistência à corrosão muito similar às amostras das atmosferas de Hidrogênio. A baixa resistência à corrosão das amostras sinterizadas nas atmosferas de sinterização de Hidrogênio e Vácuo ocorrem em nível menor que as amostras da atmosfera de Nitrogênio. Verifica-se também, que este baixo nível de resistência à corrosão ocorre apenas na baixa densidade obtida por estas amostras.

A atmosfera de Nitrogênio é a que oferece menor densidade e resistência à corrosão, enquanto as atmosferas de Vácuo e Hidrogênio resultaram em elevada densidade, mesmo nas temperaturas de 1250°C e 1330°C,

5.CONCLUSÕES

- Constatou-se a possibilidade da substituição do solvente Cloreto de Metileno pelo solvente NOVEC 72DA, que apresentou nível de remoção de massa superior, aliado ao seu menor impacto ambiental.
- As atmosferas de sinterização constituídas de hidrogênio e vácuo possibilitaram a obtenção dos maiores níveis de durezas e de resistências à corrosão, com desempenhos semelhantes e dentro da especificação requerida para a aplicação do aço em estudo. A atmosfera constituída de Nitrogênio produziu resultados inferiores aos daqueles tratamentos e ao especificado.
- A temperatura de sinterização é essencial na densificação do material, com o seu aumento reduzindo a porosidade do mesmo. Tempos menores nos patamares de sinterização podem ser compensados pelo uso de temperaturas mais elevadas.

6.SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar os níveis aceitáveis de pressão em atmosfera de Nitrogênio a fim de se verificar se é possível que se tenha sinterização nesta atmosfera sem a perda de Cromo em abundância.
- Avaliar se resfriamentos com gás inerte podem reduzir o efeito de corrosão nas amostras que ficaram mais suscetíveis à corrosão.
- Avaliar a maior temperatura de sinterização para se atingir a melhor densificação possível para esta liga.
- Avaliar a resistência ao desgaste adesivo das amostras sinterizadas neste trabalho.
- Verificar se é possível realizar a brasagem destas amostras e confirmar se não há nenhum fino filme de óxido no material, bem como a interação que se teve com atmosfera de sinterização.

7.REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. THÜMMLER, F; OBERACKER, R. An Introduction to Powder Metallurgy. **The Institute of Materials**, London, 1993.
2. ENNETI, R. et al. CRITICAL ISSUES IN MANUFACTURING DENTAL BRACKETS BY POWDER INJECTION MOLDING. **International Journal of Powder Metallurgy**, v. 48, n. 2, p. 23-29, MAR-APR 2012 2012. ISSN 0888-7462.
3. HEANEY, D. **Handbook of Metal Injection Molding**. United States of America: Woodhead Publishing, 2012.
4. GULSOY, H.; GERMANE, R. Production of micro-porous austenitic stainless steel by powder injection molding. **Scripta Materialia**, v. 58, n. 4, p. 295-298, FEB 2008 2008. ISSN 1359-6462
5. M. Svilar and H. D. Ambs, "PM Martensitic Stainless Steels: Processing and Properties", *Advances in Powder Metallurgy*, ed. E. Andreotti, P. McGeehan, , **Metal Powder Industries Federation**, Princeton, NJ, 1990, vol. 2, pages 259 – 272.
6. GERMAN, R.; HEANEY, D. Metal powder injection molding (MIM): key trends and markets. **Handbook of Metal Injection Molding**, p. 1-25, 2012 2012.
7. MUTLU, I.; OKTAY, E. PROCESSING AND PROPERTIES OF HIGHLY POROUS 17-4 PH STAINLESS STEEL. **Powder Metallurgy and Metal Ceramics**, v. 50, n. 1-2, p. 73-82, MAY 2011 2011. ISSN 1068-1302
8. E. Klar and P. K. Samal, **Powder Metallurgy Stainless Steels** ,2007 ASM International, Materials Park, Ohio, pages 119 to 121.

9. R.M. German and A. Bose. Injection Molding of Metals and Ceramics. **Metal Powder Industries Federation**, Princeton, NJ, 1997.
10. MANSON, J.A; RIGDHAL, M. HIGH PRESSURE INJECTION MOULDING - MACHINERY AND PROCESS. **Plastics and Rubber Processing and Applications**, [S.l], v. 3 (3), p. 229-235, 1983.
11. HEANEY, D. F.; HEANEY, D. F. 3 - Powders for metal injection molding (MIM). In: (Ed.). **Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering**: Woodhead Publishing, 2012. p.50-63.
12. AHN, S. **Effect of powders and binders on material properties and molding parameters in iron and stainless steel powder injection molding process**. Powder technology, v. 193 (2), p. 162-169, 2009.
13. CANEVARROLO, Vicente. **Introdução a Ciência dos Polímeros**. São Paulo:Artiliber, 1997.
14. OLIVEIRA, Ricardo. Interações entre Polipropileno e Parafina. **Universidade Federal de Santa Catarina**. Florianópolis, Brasil, 2004.
15. BANERJEE, S.; JOENS, C. J.; HEANEY, D. F. 7 - Debinding and sintering of metal injection molding (MIM) components. In: (Ed.). **Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering**: Woodhead Publishing, 2012. p.133-180.
16. SHIVASHANKAR, T. S.; GERMAN, R. M. Effective length scale for predicting solvent-debinding times of components produced by powder injection molding. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 82, n. 5, p. 1146-1152, May 1999. ISSN 0002-7820. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000080447900006 >.
17. KHALIL, K.; KIM, S. Relationship between binder contents and mechanical properties of 17-4 Ph stainless steel fabricated by PIM process and sintering. **Metals and Materials International**, v. 12, n. 2, p. 101-106, APR 2006 2006. ISSN 1598-9623.

18. CHEN, C.-C. Design of Effective Parameters on the Wick-Debinding Process for Powder Injection Molded Green Compact. **Materials and Manufacturing Processes**, v. 26, n. 10, p. 1261-1268, 2013/10/08 2011. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1080/10426914.2010.544826> >.

19. HIDALGO, J. et al. Effect of a binder system on the low-pressure powder injection moulding of water-soluble zircon feedstocks. v. 33, n. 15–16, p. 3185-3194, 2013. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0955221913003282> >.

20. ENNETI, R. K. et al. 4 - Powder binder formulation and compound manufacture in metal injection molding (MIM). In: (Ed.). **Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering**: Woodhead Publishing, 2012. p.64-92.

21. LI, Y.; LI, L.; KHALIL, K. A. Effect of powder loading on metal injection molding stainless steels. v. 183, n. 2–3, p. 432-439, 2007. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0924013606008983> >.

22. CONTREAS, J. M et al. Experimental and Theoretical methods for optimal solid loading calculation in MIM feedstocks. **Powder Metallurgy**, [S.l], p. 37, 2011.

23. JARRAY, A.; GERBAUD, V.; HÉMATI, M. Prediction of solid–binder affinity in dry and aqueous systems: Work of adhesion approach vs. ideal tensile strength approach. v. 271, n. 0, p. 61-75, 2015. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032591014009024> >

24. ENNETI, R. K. et al. Master debinding curves for solvent extraction of binders in powder injection molding. **Powder Technology**, v. 228, p. 14-17, Sep 2012. ISSN 0032-5910. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000307132300002 >.

25. KLEIN et al, **Plasma Process for removing a binder from parts obtained by powder injection molding**. European Patent Office Nº EP 1 230 056 B1, 2003.

26. Sintering furnace atmosphere control. v. 48, n. 2, p. 20-22, 1993. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S002606579392800K> >.

27. BANERJEE, S.; JOENS, C. J.; HEANEY, D. F. 7 - Debinding and sintering of metal injection molding (MIM) components. In: (Ed.). **Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering**: Woodhead Publishing, 2012. p.133-180.

28. BLAIS, C.; FANG, Z. Z. 7 - Atmosphere sintering. In: (Ed.). **Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering**: Woodhead Publishing, 2010. p.165-188.

29. BRAZENHALL, M. V. J. Furnace atmospheres for sintering. v. 45, n. 9, p. 600-604, 1990. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0026065790905877> >.

30. CHEN, Y.-L. et al. Controlling sintering atmosphere to reduce the hazardous characteristics of low-energy cement produced with chromium compounds. v. 43, n. 0, p. 45-51, 2013. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S095965261200683X> >.

31. DELFORGE, D. et al. Sinterization of a mixture of stainless steel scrap and powder from the same material. A new technology to recycle metals? **Rem-Revista Escola De Minas**, v. 60, n. 1, p. 95-100, JAN-MAR 2007 2007. ISSN 0370-4467.

32. GARCIA, C. et al. Influence of Sintering under Nitrogen Atmosphere on Microstructures of Powder Metallurgy Duplex Stainless Steels. **Metallurgical and Materials Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science**, v. 40A, n. 2, p. 292-301, Feb 2009. ISSN 1073-5623. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000262565900009 >.

33. GARCÍA, C.; MARTIN, F.; BLANCO, Y. Effect of sintering cooling rate on corrosion resistance of powder metallurgy austenitic, ferritic and duplex stainless

- steels sintered in nitrogen. v. 61, n. 0, p. 45-52, 2012. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X12001977> >.
34. HACK, R. et al. Monitoring of vacuum sintering furnace atmosphere with a quadrupole mass spectrometer. v. 41, n. 7–9, p. 2171-2172, 1990. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0042207X9094216D> >.
 35. HERRANZ, G.; HEANEY, D. F. 12 - Control of carbon content in metal injection molding (MIM). In: (Ed.). **Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering**: Woodhead Publishing, 2012. p.265-304.
 36. JI, C. et al. Sintering study of 316L stainless steel metal injection molding parts using Taguchi method: final density. **Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing**, v. 311, n. 1-2, p. 74-82, JUL 31 2001 2001. ISSN 0921-5093.
 37. KHALIL, K.; KIM, S. Relationship between binder contents and mechanical properties of 17-4 Ph stainless steel fabricated by PIM process and sintering. **Metals and Materials International**, v. 12, n. 2, p. 101-106, APR 2006 2006. ISSN 1598-9623.
 38. KLEIN, A. N. et al. Thermodynamic aspects during the processing of sintered materials. v. 271, n. 0, p. 193-203, 2015. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032591014009322> >.
 39. KOESKI, R. et al. Microstructural evolution of injection molded gas- and water-atomized 316L stainless steel powder during sintering. **Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing**, v. 390, n. 1-2, p. 171-177, JAN 15 2005 2005. ISSN 0921-5093.
 40. KWON, Y. et al. Simulation of the sintering densification and shrinkage behavior of powder-injection-molded 17-4 PH stainless steel. **Metallurgical and Materials**

Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science, v. 35A, n. 1, p. 257-263, JAN 2004 2004. ISSN 1073-5623.

41. LEBRUN, J. M. et al. Densification and microstructure evolution during sintering of silicon under controlled water vapor pressure. v. 33, n. 15–16, p. 2993-3000, 2013. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0955221913003245> >.
42. LIMBERG, W. et al. Influence of the sintering atmosphere on the tensile properties of MIM-processed Ti 45Al 5Nb 0.2B 0.2C. v. 552, n. 0, p. 323-329, 2012. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921509312007393> >.
43. MARIAPPAN, R.; KUMARAN, S.; RAO, T. S. Effect of sintering atmosphere on structure and properties of austeno-ferritic stainless steels. v. 517, n. 1–2, p. 328-333, 2009. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921509309004493> >.
44. MUTLU, I.; OKTAY, E. PROCESSING AND PROPERTIES OF HIGHLY POROUS 17-4 PH STAINLESS STEEL. **Powder Metallurgy and Metal Ceramics**, v. 50, n. 1-2, p. 73-82, MAY 2011 2011. ISSN 1068-1302.
45. NAYAR, H. S.; WASICZKO, B. Nitrogen absorption control during sintering of stainless steel parts. v. 45, n. 9, p. 611-614, 1990. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0026065790905899> >.
46. PALERMO, T. Carbon potential control in MIM sintering furnace atmospheres. v. 69, n. 3, p. 16-21, 2014/6// 2014. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0026065714701304> >.
47. ROBINSON, S. K.; PAUL, M. R. Debinding and sintering solutions for metals and ceramics. v. 56, n. 6, p. 24-34, 2001. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0026065701803246> >.

48. SIMCHI, A.; ROTA, A.; IMGRUND, P. An investigation on the sintering behavior of 316L and 17-4PH stainless steel powders for graded composites. **Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing**, v. 424, n. 1-2, p. 282-289, MAY 25 2006 2006. ISSN 0921-5093.

49. SMITH, D. Sintering furnaces for the PM industry. v. 45, n. 9, p. 605-610, 1990. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0026065790905888> >.

50. SRIDHAR, T. M.; KAMACHI MUDALI, U.; SUBBAIYAN, M. Sintering atmosphere and temperature effects on hydroxyapatite coated type 316L stainless steel. v. 45, n. 10, p. 2337-2359, 2003. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X03000635> >.

51. SUNG, H.-J. et al. Powder injection molding of a 17-4 PH stainless steel and the effect of sintering temperature on its microstructure and mechanical properties. **AFDM 2002 S.I.**, v. 130–131, n. 0, p. 321-327, 2002. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0924013602007392> >.

52. WU, Y. et al. Effects of residual carbon content on sintering shrinkage, microstructure and mechanical properties of injection molded 17-4 PH stainless steel. **Journal of Materials Science**, v. 37, n. 17, p. 3573-3583, SEP 1 2002 2002. ISSN 0022-2461.

53. Sintering densification and microstructural evolution of injection molding grade 17-4 PH stainless steel powder. **Metallurgical and Materials Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science**, v. 33, n. 7, p. 2185-2194, JUL 2002 2002. ISSN 1073-5623.

54. XUE, J.-X. et al. Effect of sintering atmosphere on the densification behavior of hot pressed TiN ceramics. v. 39, n. 7, p. 8531-8535, 2013. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884213003477> >.

55. YE, H.; LIU, X.; HONG, H. Sintering of 17-4PH stainless steel feedstock for metal injection molding. **Materials Letters**, v. 62, n. 19, p. 3334-3336, JUL 15 2008 2008. ISSN 0167-577X.
56. Sintering furnace atmosphere control. v. 48, n. 2, p. 20-22, 1993. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/002606579392800K> >
57. CHEN, Y.-L. et al. Controlling sintering atmosphere to reduce the hazardous characteristics of low-energy cement produced with chromium compounds. v. 43, n. 0, p. 45-51, 2013. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S095965261200683X> >.
58. HACK, R. et al. Monitoring of vacuum sintering furnace atmosphere with a quadrupole mass spectrometer. v. 41, n. 7-9, p. 2171-2172, 1990. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0042207X9094216D> >.
59. JI, C. et al. Sintering study of 316L stainless steel metal injection molding parts using Taguchi method: final density. **Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing**, v. 311, n. 1-2, p. 74-82, JUL 31 2001 2001. ISSN 0921-5093.
60. MARIAPPAN, R.; KUMARAN, S.; RAO, T. S. Effect of sintering atmosphere on structure and properties of austeno-ferritic stainless steels. v. 517, n. 1-2, p. 328-333, 2009. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921509309004493> >.
61. SRIDHAR, T. M.; KAMACHI MUDALI, U.; SUBBAIYAN, M. Sintering atmosphere and temperature effects on hydroxyapatite coated type 316L stainless steel. v. 45, n. 10, p. 2337-2359, 2003. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X03000635> >.
62. ZHANG, J.; GUO, X.-M.; HUANG, X.-J. Effects of Temperature and Atmosphere on Sintering Process of Iron Ores. v. 19, n. 10, p. 1-6, 2012. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1006706X12601435> >.

63. Streicher, E., Renowden, M., Phillips, M., German, R.M., Friedt, J.M. , Atmosphere Role on Binder Degradation During Heat Treatment of Injection Moulded Steels, **Heat & Surface '92**, Kyoto, 17-20 Nov.1992. pp. 285-288.
64. German, R.M., Thermal extraction of binders and lubricants in sintering, Gas interactions in Nonferrous Metals Processing, **D. Saha (ed.)**, TMS, Warrendale, 1996, pp. 1-15.
65. Madsac, M., McGeever, J.O., Computer optimization of nitrogen-based atmospheres for sintering in industrial furnaces, **Progress in Powder Metallurgy**, MPIF, Princeton, 1987, pp. 467-488.
66. Nayar, H.S., Production sintering atmospheres, Metals Handbook Vol 7, **Powder Metallurgy**, ASM International, Metals Park, 1984.
67. Phillips, M., Pourtalet, P., Understanding parameters for removal of lubricants from P/M tool steels and stainless steels to improve quality, **Industrial Heating**, May 1993, p 37-43.