



INFLUÊNCIA DE ADITIVOS NA VISCOSIDADE DE UMA MISTURA PARA MOLDAGEM DE PÓS POR INJEÇÃO (MPI)

Luis Mauricio Resende*

Carlo Henrique Böhmer

Aloísio Nelmo Klein

Álvaro Toubes Prata

Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Engenharia Mecânica

Florianópolis SC Brasil 88040-900

*Endereço permanente : Universidade Estadual de Ponta Grossa

Departamento de Engenharia de Materiais – Ponta Grossa – PR Brasil 84031-510

mauricio@pg.materiais.ufsc.br

Resumo. *A Moldagem de Pós por Injeção (MPI) é uma rota alternativa de fabricação de peças a partir de pó, que vem tendo um amadurecimento e expansão nos últimos anos. Este processo baseia-se na mistura de uma grande quantidade de pó (em torno de 90% em massa) a um ligante, formando uma mistura de baixa viscosidade quando aquecida. O ligante, além de proporcionar uma viscosidade adequada com uma alta fração volumétrica de pó, deve inibir a segregação e a aglomeração das partículas de pó durante a mistura e a injeção. Desta forma, a maioria dos sistemas de ligante são compostos por, no mínimo, dois diferentes elementos orgânicos. Composições típicas de ligantes apresentam um componente majoritário que irá influenciar decisivamente nas características reológicas da mistura (polímeros de peso molecular alto). A este componente majoritário são agregados outros aditivos visando melhorar as características de molhabilidade, diminuir a viscosidade e a temperatura de fusão. Neste trabalho é avaliada a influência da adição de diferentes quantidades de parafina, de etileno vinil acetato e de ácido esteárico, como aditivos, nas propriedades reológicas de uma mistura de polipropileno e pó de ferro, utilizando-se um reômetro capilar. A fração volumétrica de pó foi mantida constante em 55%. A medida de torque se mostrou como um bom indicativo qualitativo do nível de viscosidade das misturas. Sistemas de ligantes utilizando parafina mostraram-se com menores valores de viscosidade, seguidos pelos sistemas onde foi utilizado ácido esteárico.*

Palavras-chave: Reologia, Moldagem de pós por injeção, Sistema de ligantes.

1. INTRODUÇÃO

A metalurgia do pó é um processo de fabricação que se caracteriza pela produção de peças a partir da sinterização de pós, previamente conformados em uma geometria definida, caracterizados por um rígido controle na microestrutura e na composição química do

componente. Ao longo dos últimos 30 anos um maior conhecimento tecnológico do processo permitiu um controle mais rígido deste e, conseqüentemente, obtenção de peças com propriedades mecânicas adequadas a grande parte das necessidades industriais (Thümmler & Oberacker, 1993).

Algumas dificuldades ainda refream uma maior aplicação de peças sinterizadas, como uma certa limitação geométrica, já que o processo de compactação mais econômico utilizado industrialmente é por compactação uniaxial. Uma alternativa para superar essa limitação que, nos últimos 20 anos, vem ganhando espaço nos centros de pesquisa e indústria é a moldagem de pós por injeção (MPI). O uso de pós metálicos misturados a materiais poliméricos visando a injeção destes é algo usual. A moldagem de pós por injeção utiliza do mesmo princípio, apenas aumentando a carga de pós para mais de 50% em volume e retirando a parte orgânica depois da peça injetada. Segue-se então, guardadas algumas diferenças, os passos da sinterização convencional. Com isso, supera-se as limitações geométricas impostas pela compactação uniaxial, garante-se um gradiente mínimo de densidade na peça, e permite-se a obtenção de peças acabadas de uma variedade de materiais de engenharia, não só metálicos, como cerâmicos e compósitos.

Para que o pó metálico escoe dentro da matriz de injeção, é necessário que esse esteja envolvido por um sistema de ligante capaz de fornecer-lhe características reológicas adequadas para um total preenchimento da cavidade da matriz. O ligante, além de proporcionar uma baixa viscosidade com uma alta fração volumétrica de pó, deve inibir a separação ou aglomeração das partículas de pó durante a mistura e a injeção. Geralmente ceras puras mostram-se inadequadas para essa finalidade. O ligante deve incluir componentes poliméricos, tais como polietileno e polipropileno. Assim, a maioria dos sistemas de ligantes são obtidos no mínimo por dois ou mais diferentes elementos orgânicos (German, 1990). Composições típicas de ligantes apresentam uma quantidade de 50-70% de um componente majoritário que irá influenciar decisivamente nas características reológicas da mistura. A este componente majoritário são agregados outros componentes visando melhorar as características de molhabilidade, diminuir a viscosidade e temperatura de fusão. Pouco se sabe ainda sobre a otimização por aditivos e a determinação da quantidade apropriada de ligantes.

Propriedades reológicas dessas misturas são obtidas geralmente por reometria capilar (Rosner et al., 1992; Hsu & Tsai, 1996). Em sistemas utilizados na moldagem de pós por injeção, busca-se uma mistura pseudoplástica, o que facilita o preenchimento do molde, minimiza defeitos de injeção e melhora na retenção de forma do componente injetado (Hsu & Tsai, 1996). É desejado ainda que o material apresente valores de viscosidade menores que 1.000 Pa.s para taxas de cisalhamento entre 100 e 1.000 s⁻¹ (Edirishinghe & Evans, 1987). Edirishinghe e Evans (1987) analisaram a viscosidade segundo um parâmetro denominado fluidez, obtida pelo inverso da viscosidade. Para essas misturas, é desejado uma fluidez menor que 10⁻³ Pa⁻¹.s⁻¹ à taxas de cisalhamento em torno de 100 s⁻¹ para sistemas utilizados na MPI. Isso funcionaria como um bom indicativo de injetabilidade do sistema. Outras características importantes dessas misturas passíveis de se obter por reometria capilar são a energia de escoamento e a tensão de escoamento.

Dentro deste contexto, neste trabalho foi analisada a possibilidade de se utilizar a medida de torque em misturas para moldagem de pós por injeção como um parâmetro qualitativo dos valores de viscosidade variando-se a quantidade de aditivos nessas misturas. A influência de aditivos nos valores de viscosidade final do sistema também foi estudada. Analisou-se ainda a influência da presença de carga metálica no comportamento dos aditivos.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Existem diversos sistemas de ligantes utilizados na MPI variando o número de aditivos geralmente entre 2 e 10 componentes. Neste trabalho foi selecionado um sistema de ligante com 4 componentes: polipropileno (PP), etileno vinil acetato (EVA), parafina (P) e ácido esteárico (AE).

Os níveis de cada um dos componentes foram estabelecidos conforme a literatura existente (German & Bose, 1997), variando a concentração de cada um dos componentes em três níveis. Fazendo-se uma combinação dos aditivos três a três, chega-se assim a 27 sistemas de ligantes, conforme ilustrado na Tabela 1.

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

Nas misturas onde foi acrescentado pó metálico, primeiramente foi fundida a carga orgânica, e, somente após a homogeneização desta, era acrescentado o pó. Essa mistura era mantida então por mais 30 minutos na câmara de mistura, para total homogeneização da carga metálica com o ligante. O material era então resfriado dentro da câmara de mistura (ainda em movimento) até sua total granulação. Esse procedimento foi repetido duas vezes para cada mistura para garantir uma total homogeneização. Quando isso ainda não era suficiente para total homogeneização da mistura, esta era extrudada.

Tabela 1. Composição dos 27 sistemas de ligantes.

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

% em volume

A medida de torque da mistura foi usada como indicativo qualitativo do nível de viscosidade (Cai & German, 1995). Assim, percebeu-se que os aditivos que mais influenciam na viscosidade desses sistemas é primeiramente a parafina, em um nível menor o Ácido Esteárico e, quase não alterando a viscosidade, o EVA.

Desta forma escolheu-se, dos 27 sistemas iniciais, 4 sistemas para medir-se a viscosidade, conforme mostrado na Tabela 2. Assim, pode-se comparar os resultados obtidos pela medida de torque durante a mistura com as medidas de viscosidade.

Tabela 2. Sistemas selecionados para medida de viscosidade.

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

% em volume

A viscosidade foi medida em um reômetro capilar Haake (Haake,1996), acoplado a uma extrusora, na temperatura de 180⁰C, utilizando-se capilar de diâmetro de 1mm e L/D 40 (onde L é o comprimento e D o diâmetro do capilar).

Visando analisar a influência dos aditivos com a presença de carga metálica foram selecionados os sistemas listados na Tabela 3. Nesses sistemas foi avaliado a influência do EVA na presença de parafina (sistemas 19P e 21P), do ácido esteárico, também na presença de parafina (sistemas 19P e 25P) e a influência da parafina com teores máximos de EVA e ácido esteárico (sistemas 9P, 18P e 27P). A fração volumétrica foi mantida constante para todos os sistemas, em valores de 55%. O pó utilizado foi pó de ferro Basf, tipo CL, atomizado a gás, esférico, com d50 entre 7 e 8µm e distribuição de granulométrica monomodal.

Tabela 3. Sistemas selecionados para medida de viscosidade acrescidos de pó

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

% em volume

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

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

Um dos indicativos de homogeneidade da mistura e de nível de viscosidade se dá pela medida de torque da mistura. Na Fig. 1 é possível perceber-se o quanto a parafina, o EVA e o ácido esteárico alteraram o valor de torque necessário para a mistura.

O ácido esteárico diminui de forma menos efetiva o torque do que a parafina. Na Fig. 1, percebe-se que ocorre uma diminuição em 30% do valor deste para um acréscimo de 6,25% de AE. Com o aumento do teor de parafina isso se mostra menos preponderante. Dobrando o volume de AE, não ocorre variação no valor do torque medido para teores de parafina de 50%. O EVA enquanto ligante, se mostra pouco efetivo na diminuição do valor de torque medido durante a mistura. Mesmo dobrando o volume do EVA utilizado, não ocorre alteração da viscosidade a qualquer nível de parafina ou AE utilizado, conforme pode-se constatar na Fig. 1. A parafina altera significativamente a medida de torque, diminuindo a 21% do valor inicial de torque ao se acrescentar 25% de parafina. Ao dobrar o valor de parafina utilizada como aditivo, a queda do valor de torque medido não se mostra tão significativa. À medida em que se acrescenta AE, a influência da parafina se mostra menor. Sem a adição do AE, a parafina pode diminuir para 21% o valor do torque medido, enquanto que na presença de 12,5% de AE, essa diminuição fica em 33% do valor inicial.

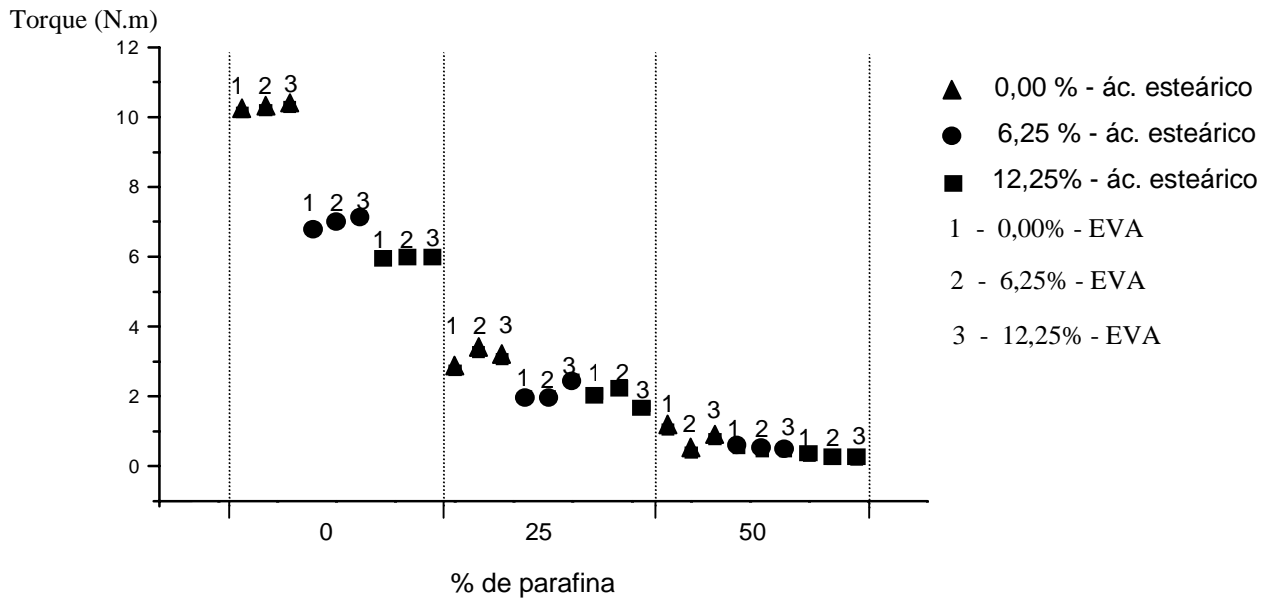


Figura 1. Valores de torque medidos para as diferentes misturas

Baseado nas medidas de torque, buscou-se medir a viscosidade em função da taxa de cisalhamento, para os sistemas com o valor máximo de EVA, com os valores mínimo e máximo de AE, e ainda com os três níveis de parafina inicialmente propostos.

Conforme observa-se na Fig. 2, as curvas de viscosidade foram coerentes com os valores obtidos nas medidas de torque das misturas, mostrando-se essas como bom indicativo para uma avaliação qualitativa para a viscosidade. Sistemas sem parafina (sistema 9) tendem a apresentar dificuldades na injeção, apresentando valores elevados de viscosidade. Valores adequados de viscosidade estão em até 1.000 Pa.s para taxas de cisalhamento de 1.000 s^{-1} (Edirishinghe & Evans, 1987; Hsu & Tsai, 1996).

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

Na Fig. 3 encontram-se as curvas dos sistemas com 55% de fração volumétrica de pó metálico, com e sem a presença de EVA (sistemas 21P e 19P respectivamente). Novamente o EVA se mostra como elemento aditivo ineficaz para a diminuição da viscosidade, não alterando essa propriedade reológica da mistura e possivelmente não melhorando a interface pó/ligante, já que a diminuição da viscosidade seria um indicativo deste fato. Ao extrapolar-se essas curvas para valores de taxa de cisalhamento de 100 s^{-1} (como o patamar newtoniano η_0 dessas curvas se dá antes disso, pode-se utilizar desse recurso), a fluidez ainda encontra-se em valores acima de $10^{-3} \text{ Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, adequados para injeção dessas misturas (Edirishinghe & Evans, 1987).

Na Fig. 4 encontram-se as curvas dos sistemas com 55% de fração volumétrica de pó metálico, com e sem ácido esteárico (sistemas 25P e 19P respectivamente), mantendo-se constante o valor de parafina e sem a adição de EVA. Percebe-se uma influência muito mais efetiva na diminuição da viscosidade, podendo-se chegar a 58% do valor inicial da viscosidade para uma taxa de cisalhamento de 10.000 s^{-1} , ao adicionar-se AE. Este efeito se mostra importante para sistemas com cargas metálicas altas, podendo-se diminuir a viscosidade e melhorar o processo de injeção com pequenas adições volumétricas de AE. Analisando-se a Fig. 2, percebe-se, para uma taxa de cisalhamento de 10.000 s^{-1} , que ao ser acrescentado AE em um mesmo sistema (sistema 21 e sistema 27), há uma queda para 65% do valor inicial do valor de viscosidade medido. Ao acrescentar-se a carga metálica nos mesmos sistemas, a queda da viscosidade ao adicionar-se AE é de 76% do valor inicial

(obtendo-se valores dos sistemas 21P e 27P nas mesmas taxas de cisalhamento). Isso pode ser um indicativo de que o AE não atua melhorando a interface carga metálica - ligante, já que espera-se neste caso uma menor viscosidade a medida que a interface pó/ligante melhora. Pelos níveis de fluidez apresentados, esse sistema apresenta uma boa injetabilidade.

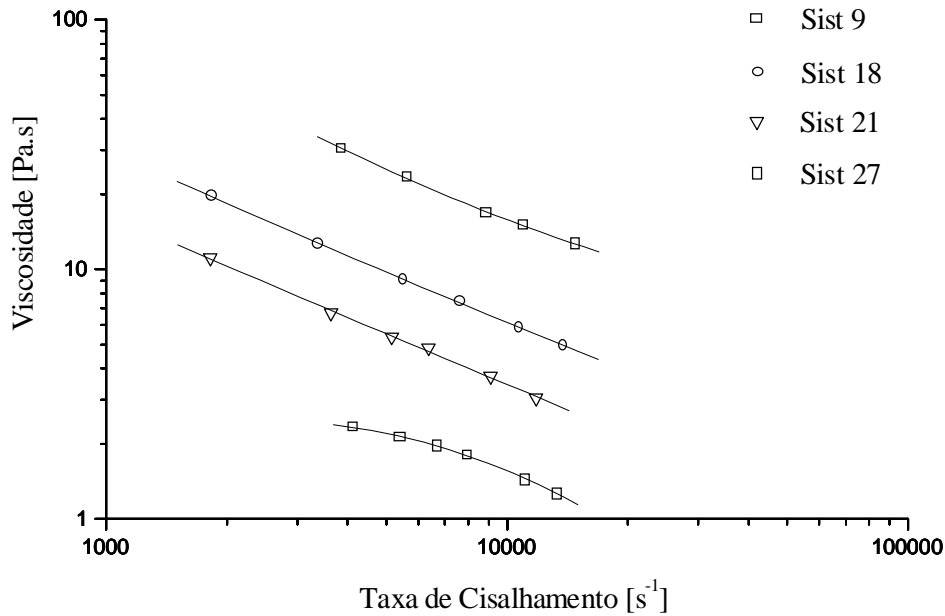


Figura 2 - Curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para vários sistemas de ligantes

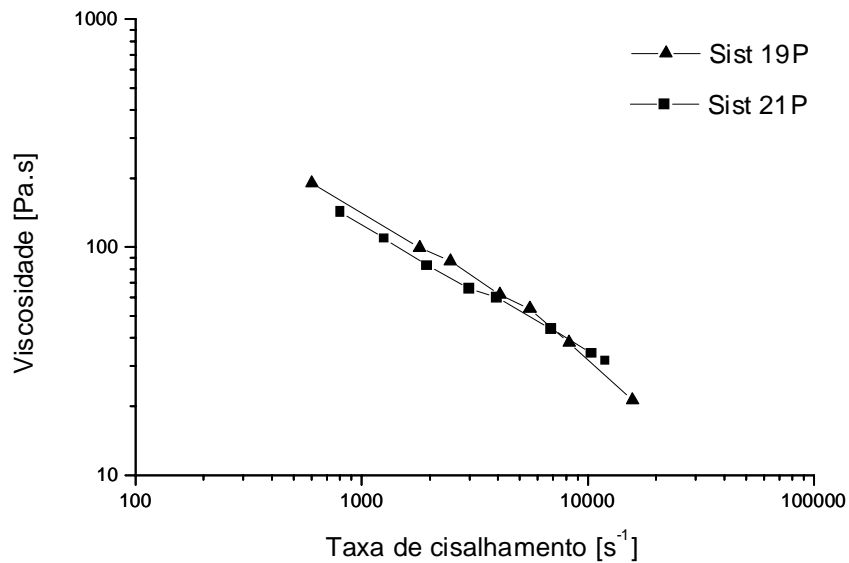


Figura 3 - Curvas de viscosidade para sistemas particulados com máximo valor de EVA (sist 21P) e sem EVA (sist 19P)

A parafina como aditivo para diminuição da viscosidade é mais efetiva, utilizando-se dos valores normalmente encontrados na literatura. Na Fig. 5 é possível comparar sistemas com os três níveis de parafina estudados. Ao acrescentar-se 25% de parafina, a queda do nível de viscosidade chega até a 43% do valor inicial. Se acrescentar-se parafina até 50% do volume

total do sistema de ligante, a queda da viscosidade não será tão intensa, caindo para 71% do valor medido no sistema com 25% de parafina. Esse sistemas mantiveram constantes os valores de EVA e AE. Ao se comparar os mesmos sistemas sem a adição de pó (Fig. 2), ao acrescentar-se 25% de parafina há uma diminuição para 36% do valor inicial da viscosidade. O fato de que em sistemas com pó a parafina se mostra mais efetiva na diminuição da viscosidade, deve ser devido a uma melhora na interface pó/ligante proporcionado pela parafina. Misturas com 50% de parafina apresentam 27% da viscosidade de sistemas com 25% de parafina.

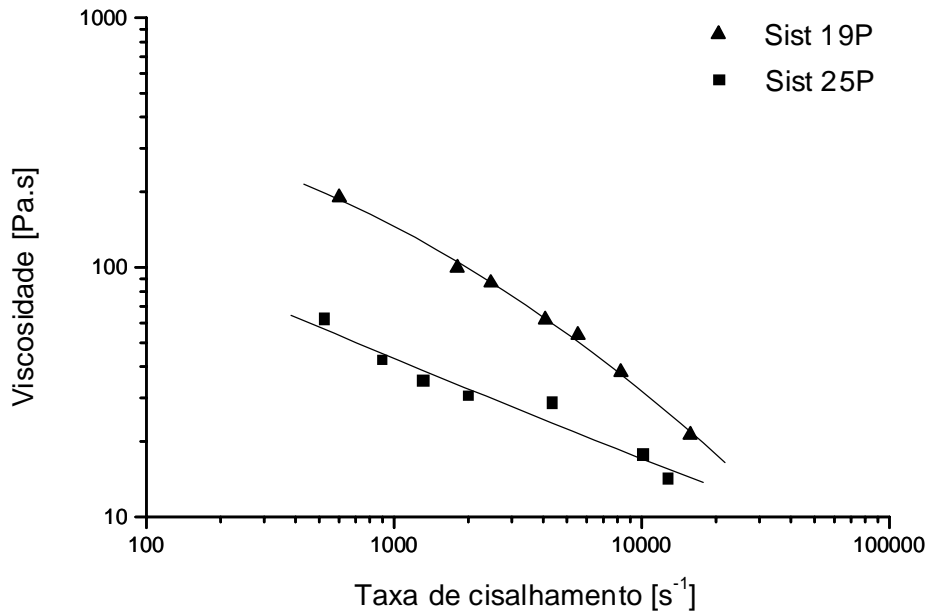


Figura 4. Curvas de viscosidade para sistemas particulados com máximo valor de AE (sist 25P) e sem AE (sist 19P)

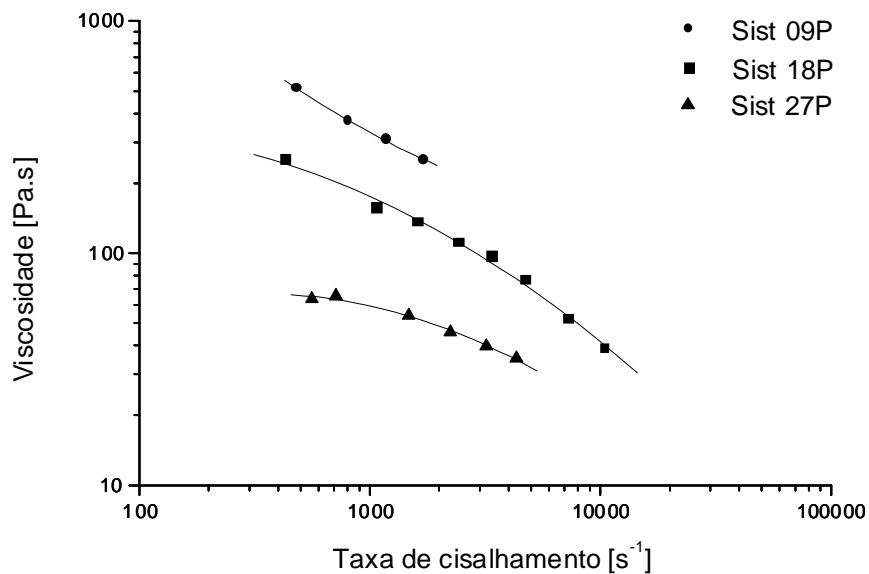


Figura 5. Curvas de viscosidade para sistemas particulados com 50% de parafina (sist 27P), 25% (sist 18P) e sem parafina (sist 09P)

CONCLUSÕES.

- ✓ Medidas de torque se mostram efetivas para análise qualitativa da viscosidade de sistemas de ligantes utilizados na moldagem de pós por injeção.
- ✓ A presença de parafina influencia de forma decisiva a viscosidade final do sistema de ligantes.
- ✓ O EVA não atua como elemento redutor da viscosidade, seja com ou sem a presença de pó.
- ✓ O ácido esteárico, assim como o EVA, aparentemente não melhoram a interface pó-ligante, pois atuam de forma semelhante com e sem a presença de pó metálico.
- ✓ Os resultados indicam uma melhora na interface pó/ligante pela parafina.

REFERÊNCIAS.

- CAI, L. & GERMAN, R. M., 1995, Powder Injection Molding Using Water-Atomized 316L Stainless Steel, *The International Journal of Powder Metallurgy*, vol. 31, n. 3.
- EDIRISHINGHE, M. J. & EVANS, J. R. G., 1987, Rheology os ceramic injection moulding formulations, *British Ceramic Transaction Journal*, vol. 86.
- GERMAN, R. M., 1993, Technological barriers and opportunities in powder injection molding, *Powder Metallurgy International*, vol. 25, n. 4, pp. 165-169.
- GERMAN, R. M. & BOSE, A., 1997, *Injection Molding of Metals and Ceramics*, 1 ed., Metal powder Industries Federation, Princeton.
- HAAKE GmbH., 1996, Polylab System: Torque rheometer, extruders, mixers. Catálogo. Karlsruhe.
- HSU, K. C. & TSAI, P. C., 1996, A statistical analysis of the effect of a mixture component on the rheology of alumina feedstocks, *Metallurgical and Materials Transactions B*, vol. 27B, june.
- RAMAN, R., SLIKE III, W. & GERMAN, R. M., 1993, Experimental Evaluation of the Mixing Process for the Preparation of Feedstock for Powder Injection Molding, *Ceram. Eng. Proc.*, vol. 14, pp. 166-186.
- ROSNER, M. J., ZHENG, X., KOJIMA, M., et al., 1992, A note on the rheology of powder injection molding compounds. *Powder Injection Molding Symposium*, Metal Powder Industries Federation, p.451-470.
- THÜMMLER, F., & OBERACKER,R., 1993, *An Introduction to Powder Metallurgy*. 1. ed., The Institute of Materials, London.

Title: INFLUENCE OF ADITIVES IN VISCOSITY OF A METAL INJECTION MOLDING MIXTURE

Abstract : Powder Injection Molding (MPI) is an alternative route to produce parts from powder. This has received a substantial growth in the last years. This process employs a mixture of powder (around 90% in mass) to a binder, which yields low viscosity when heated up. The binder, besides providing low viscosity with high volume fraction of powder, inhibits

the segregation and the gathering of the powder particles during the injection. Typical compositions of binders present a major component that will influence decisively in the rheological characteristic of the mixture (polymer of high molecular weight). To this major component other additives are added, seeking to improve wettability characteristics, furthermore the viscosity and melting temperature decrease. In the present work, the influence of composition in the rheological properties of a polypropylene and iron powder mixture was evaluated. Different amounts of paraffin wax, EVA and stearic acid were explored. For all cases the volumetric fraction of powder was kept constant and equal to 55%. For exploring the relationship between viscosity and shear rate, a capillary rheometers was employed. The torque measurements offered a good qualitative indicator of the viscosity of the mixtures. Binders systems using paraffin presented with smaller viscosity values, when compared with systems where stearic acid was used.

Key-words: Rheology, Powder injection molding, Binders systems