

INFLUÊNCIA DA INTRODUÇÃO DO FÓSFORO NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E NA MICROESTRUTURA DA LIGA Fe-7Ni PRODUZIDA VIA MOLDAGEM DE PÓS POR INJEÇÃO

Severino Cesarino da Nóbrega Neto

Centro Federal de Educação Tecnológica da Paraíba – COMEC, Av. Primeiro de Maio, 720, Jaguaribe, João Pessoa – PB, 58015-430 (cesarino@cefetpb.edu.br)

Aloisio Nelmo Klein

Universidade Federal de Santa Catarina – LABMAT (klein@materiais.ufsc.br)

Paulo Antonio Pereira Wendhausen

Universidade Federal de Santa Catarina – LABMAT (paulo@materiais.ufsc.br)

Rubens Maribondo do Nascimento

Universidade Federal do Rio Grande do Norte – DEM (rubens@dem.ufrn.br)

Resumo. O efeito do fósforo nas propriedades mecânicas de componentes injetados foi avaliado. A liga estudada foi Fe-7Ni e o fósforo foi introduzido através do portador de liga Fe₃P até um teor máximo de 0,8% (em peso). Corpos de prova de tração foram sinterizados e foi estudada a resistência à tração, ductilidade e dureza aparente. Estudou-se também a densidade final e a evolução microestrutural nos componentes sinterizados. Os resultados mostraram que a introdução do fósforo praticamente não aumenta a densidade final dos corpos de prova injetados, mas altera significativamente tanto as propriedades mecânicas como a microestrutura dos componentes sinterizados.

Palavras-chave: moldagem por injeção, sinterização, fósforo, propriedades mecânicas

1. INTRODUÇÃO

A moldagem de pós por injeção é uma técnica alternativa para a fabricação de componentes que apresentam no seu corpo uma alta complexidade geométrica. De acordo com German & Cornwall (1997), sua consolidação se deu nos últimos 20 anos, quando efetivamente essa técnica passou a ser empregada em escala industrial.

Segundo Miska (1990), o processo de moldagem de pós por injeção pode ser entendido como uma junção das técnicas de injeção de polímeros e metalurgia do pó. Dessa forma, consegue-se aliar a flexibilidade geométrica que os polímeros apresentam durante a moldagem, com a resistência mecânica apresentada pelos produtos sinterizados.

Apesar de ser considerado um processo de fabricação advindo da metalurgia do pó tradicional, a moldagem de pós por injeção apresenta características bastante diferentes da técnica que o originou, como pode ser visto na Tab. (1).

Tabela 1. Características dos processos P/M* e PIM**
(Powder Metallurgy Design Manual, 1995)

Atributos	P/M	PIM
Tamanho de partícula	20 – 250 µm	< 20 µm
Resposta da partícula durante a moldagem	Deformação plástica	Indeformável
Porosidade antes da sinterização	10 – 20%	30 – 40%
Quantidade de ligante/lubrificante	0,5 – 2%	30 – 40%
Homogeneidade do corpo a verde	Não homogêneo	Homogêneo
Densidade final	≤ 92%	> 96%

(*) P/M – Powder Metallurgy – Metalurgia do Pó. (**) PIM – Powder Injection Molding – Moldagem de Pós por Injeção.

Analisando a Tab. (1) percebem-se as diferenças existentes entre os processos de metalurgia do pó tradicional e a moldagem de pós por injeção.

A primeira diferença significativa está no tamanho de partícula empregado. Enquanto na metalurgia do pó tradicional utilizam-se pós com tamanho de partícula entre 20 e 250 μm , na moldagem de pós por injeção essa faixa é muito mais estreita, situando-se abaixo de 20 μm . A necessidade de um tamanho de partícula tão pequeno é explicada pela forma como se procede a moldagem do componente (*shapping*). Na metalurgia do pó tradicional a massa de pó escoa livremente para preencher a matriz, enquanto que na moldagem de pós por injeção a massa para injeção (*feedstock*) é forçada sob pressão para dentro da matriz. Assim sendo, no processo de moldagem de pós por injeção, para se proceder à etapa de moldagem do componente, necessita-se de uma quantidade muito maior de ligante/lubrificante, como pode ser observado na Tab (1).

A utilização de quantidades muito mais elevadas de ligante/lubrificante no processo de moldagem de pós por injeção, implica na introdução de uma etapa exclusiva para a remoção desse ligante (*debinding*), etapa essa que normalmente é realizada dentro do ciclo de sinterização na metalurgia do pó tradicional.

O nível de densidade final que os componentes sinterizados alcançam é outro diferencial entre os dois processos aqui descritos. Como pode ser observado na Tab (1), a metalurgia do pó permite que se atinja até aproximadamente 92% da densidade teórica da liga, enquanto que na moldagem de pós por injeção esse valor ultrapassa 96%, sendo essa uma das grandes vantagens dessa técnica.

Neste trabalho, foi estudada a influência da introdução do elemento fósforo na liga Fe-7Ni produzida através da técnica de moldagem de pós por injeção. De acordo com Lindskog & Carlsson (1972), o fósforo é um elemento bastante empregado na metalurgia do pó tradicional, em virtude das suas características de ativador do processo de sinterização pela formação de fase líquida e estabilização da ferrita.

Molinari et al (1994) explica que, dentro da metalurgia do pó tradicional, a introdução do fósforo às ligas ferrosas influencia a porosidade residual, produzindo poros bem arredondados e às vezes quase fechados. Ainda segundo Molinari et al (1994), a estabilização de fase propiciada pela introdução do fósforo, aumenta consideravelmente a resistência da matriz ferrítica.

Miura & Tokunaga (1985), estudaram, separadamente, os efeitos da estabilização de fase e sinterização com fase líquida sobre o arredondamento dos poros em compactados de ferro sinterizados na presença de fósforo. Eles concluíram que a tendência ao arredondamento dos poros se deve exclusivamente a sinterização com fase líquida.

Dentro do campo da moldagem de pós por injeção, a utilização do fósforo ainda é muito reduzida, principalmente pelo fato deste processo, por si só, já apresentar altos níveis de densificação final. Chan & Lin (1999), estudaram uma liga Fe-Ni-P produzida a partir do recobrimento químico das partículas de ferro com níquel e fósforo, utilizando como meio de processamento a moldagem de pós por injeção. Esses autores estudaram as propriedades magnéticas das ligas sinterizadas e algumas propriedades mecânicas. Entretanto, Chan & Lin (1999) concluíram que o carbono residual contido nas amostras sinterizadas comprometeu negativamente as propriedades mecânicas dos componentes sinterizados.

Assim sendo, esse trabalho tem como objetivo estudar a introdução do fósforo na liga Fe-7Ni produzida através da moldagem de pós por injeção, e os seus efeitos com relação à microestrutura e as propriedades mecânicas resultantes. Para tanto, foram utilizados pós elementares de ferro e níquel e a fonte de fósforo empregada foi o portador de liga Fe_3P , que contém 15,6% em peso de fósforo.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Esse trabalho envolveu a produção, através da moldagem de pós por injeção, de ligas Fe-7Ni-P e posterior caracterização mecânica e microestrutural destas ligas. As ligas foram produzidas a partir de pós elementares de ferro e níquel e o fósforo foi introduzido através do portador de liga Fe_3P , até

um teor máximo de 0,8% em peso. As características dos pós utilizados estão descritas na Tab. (2), enquanto que a composição para cada uma das ligas estudadas pode ser vista na Tab (3).

Tabela 2 . Características dos pós utilizados

Fornecedor	Ferro	Níquel	Fe ₃ P
	BASF	INCO	Belgo Brasileira
Designação	CL	NP123	18/325
Impurezas	C ≤ 0,05% O < 0,2% N ≤ 0,01%	C < 0,05%	C < 0,20%
Tamanho médio de partícula (μm)	7,84 μm	8,66 μm	4,74 μm
Forma da partícula	Esférica	Esponjosa	Irregular

Tabela 3 . Composição das ligas

Liga	Composição
1	Fe-7Ni
2	Fe-7Ni-0,2P
3	Fe-7Ni-0,4P
4	Fe-7Ni-0,6P
5	Fe-7Ni-0,8P

Para a formação da massa de injeção (*feedstock*), os pós foram adicionados aos elementos constituintes do sistema ligante, que foi constituído de 42,70% de polipropileno, 40,82% de parafina e 16,48% de acetato de vinil etila (EVA). O carregamento sólido empregado foi de 91,50% em massa de pó metálico, o que corresponde a aproximadamente 55,00% em volume.

A massa resultante foi então injetada, utilizando-se para tanto uma pressão de 120 MPa e uma temperatura de 180°C. O componente moldado foi um corpo de prova de tração, especificado conforme a norma MPIF Standard 50 - Fig. (1).

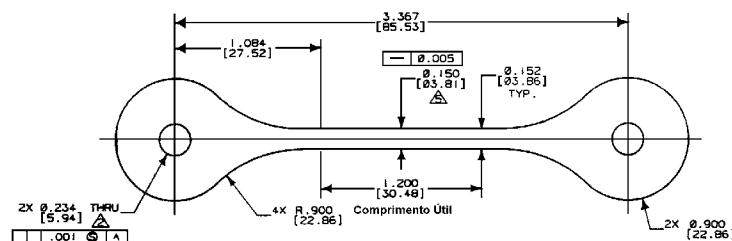


Figura 1 – Corpo de prova de tração

Após a moldagem, os corpos de prova foram devidamente identificados, pesados e medidos. Em seguida, estes foram submetidos à remoção do ligante, operação esta que foi realizada em duas etapas, sendo a primeira através de extração química e a segunda através de degradação térmica sob fluxo contínuo de ar (oxidação).

O ciclo empregado para a extração química teve um tempo total de 6 horas, e como solvente foi utilizado hexano a 50°C. Após a extração química, os corpos de prova foram submetidos à segunda

etapa de remoção do ligante, que consistiu no aquecimento lento dos mesmos até a temperatura de 250°C, temperatura esta na qual os corpos de prova foram mantidos por 30 horas, sob constante insuflamento de ar atmosférico.

A sinterização dos componentes foi realizada em forno industrial de alta capacidade, a uma temperatura de 1250°C por 180 minutos de patamar isotérmico, utilizando-se como atmosfera uma mistura de argônio (90%) e hidrogênio (10%). A taxa de aquecimento empregada foi da ordem de 0,8°C por minuto e o resfriamento foi realizado dentro do forno.

Após a sinterização as amostras foram caracterizadas com relação a:

- (i) Densidade, pelo método de imersão em água de acordo com a norma MPIF Standard 42.
- (ii) Propriedades mecânicas; resistência à ruptura e dureza aparente.
- (iii) Microestrutura resultante da sinterização, através de microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura.
- (iv) Carbono residual, através do método de combustão, utilizando-se um analisador de carbono LECO^{*} WR-112 Carbon Determinator. (* LECO é marca registrada da LECO Corporation, St. Joseph, MI).

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Densidade

Os resultados obtidos com relação à densidade para cada liga sinterizada podem ser vistos na Tab (4).

Tabela 4. Densidade média final das ligas

Liga	Composição	Densidade (g/cm ³)	(%) da Densidade teórica da liga
1	Fe-7Ni	7,61 ± 0,01	95,82
2	Fe-7Ni-0,2P	7,59 ± 0,02	95,71
3	Fe-7Ni-0,4P	7,58 ± 0,01	95,73
4	Fe-7Ni-0,6P	7,61 ± 0,01	96,25
5	Fe-7Ni-0,8P	7,66 ± 0,01	97,04

Analizando a Tab (4), percebe-se que a introdução do fósforo na liga Fe-7Ni praticamente não alterou a densificação final dos corpos de prova sinterizados, e que a maior densidade foi encontrada para a liga 5 (Fe-7Ni-0,8P). Comparando-se a Tab. (4) com a Tab. (1), pode-se notar também que o nível de densificação atingido encontra-se exatamente dentro daquele apresentado como referência para o processo de moldagem de pós por injeção.

3.2. Propriedades Mecânicas

Os resultados obtidos nos ensaios de resistência a ruptura e dureza aparente podem ser observados na Tab. (5). Os ensaios de tração foram realizados de acordo com a norma MPIF Standard 50 e foram empregados 9 corpos-de-prova para cada liga estudada. Para os ensaios de dureza, foi empregada a norma MPIF Standard 43, utilizando-se as cabeças dos corpos-de-prova de tração como amostra, e realizando-se 5 indentações em cada uma das amostras estudadas.

Tabela 5. Resultado médio para o limite de ruptura, limite de escoamento, alongamento percentual e dureza aparente para cada liga

Liga	Composição	Limite de ruptura (MPa)	Limite de escoamento (MPa)	Alongamento (%)	Dureza aparente (HB)
1	Fe-7Ni	$376,47 \pm 45,42$	$279,64 \pm 40,62$	$21,37 \pm 1,20$	$120,25 \pm 1,50$
2	Fe-7Ni-0,2P	$495,86 \pm 7,75$	$458,93 \pm 4,47$	$18,18 \pm 0,71$	$153,50 \pm 4,36$
3	Fe-7Ni-0,4P	$547,00 \pm 33,66$	$470,37 \pm 45,14$	$8,98 \pm 4,91$	$175,25 \pm 2,50$
4	Fe-7Ni-0,6P	$756,00 \pm 9,05$	$634,01 \pm 18,12$	$7,64 \pm 1,71$	$208,50 \pm 3,00$
5	Fe-7Ni-0,8P	$648,18 \pm 39,45$	$573,33 \pm 54,09$	$9,46 \pm 5,75$	$216,00 \pm 4,00$

Em termos de propriedades mecânicas, a introdução do fósforo na liga Fe-7Ni leva a um considerável aumento no limite de ruptura e no limite de escoamento dos componentes, com uma concomitante queda no valor do alongamento a tração.

Através da Tab. (5) é possível perceber que o ponto de inflexão com relação a essas propriedades se situa em 0,6% de fósforo, ou seja, a partir deste ponto existe uma tendência de queda tanto no limite de ruptura como no limite de escoamento, fazendo com que o alongamento volte a aumentar. Essa condição pode estar diretamente associada ao maior nível de densificação alcançado pela liga 5, como pode ser comprovado através da Tab. (4).

A dureza aparente encontrada para as ligas estudadas, apresentou uma elevação contínua com o aumento do teor de fósforo, chegando quase a duplicar quando se comparam os valores obtidos para as ligas 1 e 5. O efeito endurecedor apresentado pelo fósforo é um fenômeno bastante estudado e, de acordo com James (1985), o fósforo é um dos mais potentes endurecedores do ferro através de solução sólida substitucional.

3.3. Microestrutura

A microestrutura encontrada nas ligas 1, 2 e 3 foram basicamente as mesmas, constituídas de apenas uma fase, como pode ser observado na Fig. (2). Já para as ligas 4 e 5, a microestrutura revelada apresentou duas fases distintas, o que pode ser claramente distinguível na Fig. (3).

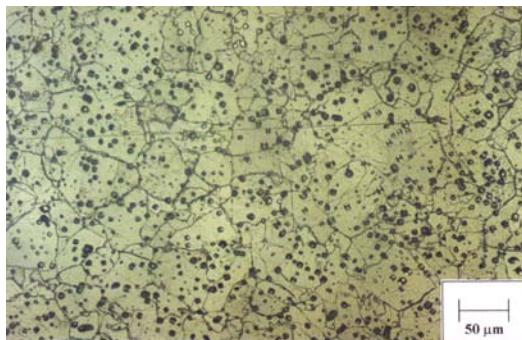


Figura 2 – Liga Fe-7Ni-0,4P (Nital – 200x)

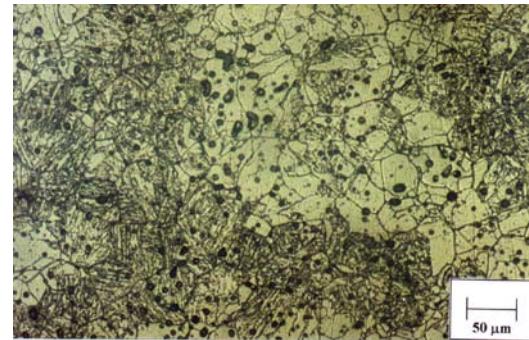


Figura 3 – Liga Fe-7Ni-0,6P (Nital – 200x)

Para caracterizar as fases distintas apresentadas pelas ligas, foram realizados ensaios de microdureza Vickers. Os valores de microdureza encontrados podem ser observados na Tab. (6). A região denominada como 1 foi aquela apresentada apenas pelas ligas 1, 2 e 3, ou seja, a matriz, enquanto que a região considerada como 2 foi aquela encontrada apenas nas ligas 4 e 5.

Analizando a Tab. (6), percebe-se que, para a região 1, existe um aumento nos valores de microdureza para as ligas 1 a 3, com uma consequente tendência a estabilização no valor da

microdureza a partir da liga 3. Já para a região 2, os valores de microdureza encontrados são praticamente os mesmos, independente do teor de fósforo.

Na Fig. (4) podem ser observadas detalhadamente as regiões nas quais foram realizadas as medidas de microdureza. Nesta Fig. também pode ser observada a porosidade residual contida na liga Fe-7Ni-0,8P sinterizada, bem como a condição de circularidade apresentada pelos poros.

Tabela 6. Microdureza Vickers média para cada região

Liga	Composição	Microdureza (Hv – 100gf)	
		Região 1	Região 2
1	Fe-7Ni	191,50 ± 12,70	-----
2	Fe-7Ni-0,2P	237,67 ± 12,63	-----
3	Fe-7Ni-0,4P	275,00 ± 14,54	-----
4	Fe-7Ni-0,6P	276,20 ± 10,66	350,60 ± 25,34
5	Fe-7Ni-0,8P	279,20 ± 20,41	341,60 ± 10,06

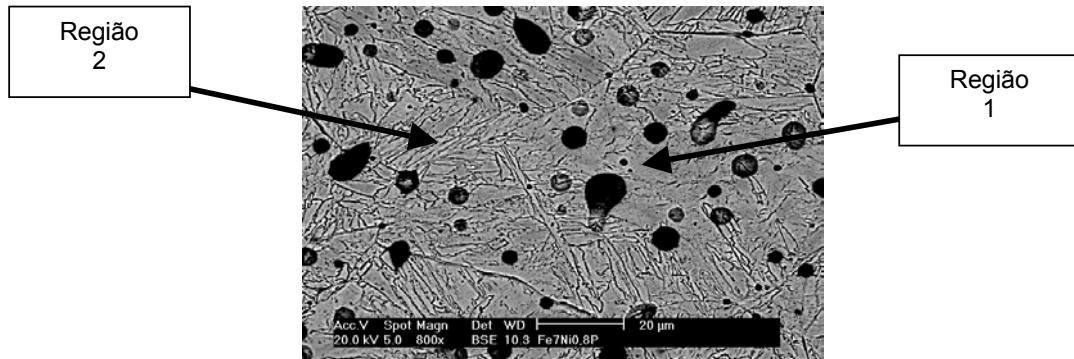


Figura 4 – Liga Fe-7Ni-0,8P (Nital – 800x – MEV)

O aparecimento da região 2 nas ligas Fe-7Ni-0,6P e Fe-7Ni-0,8P está diretamente associado à elevação do teor de fósforo nessas ligas. Segundo Nóbrega Neto (2001), apesar da solubilidade do níquel no ferro gama ser 100%, a presença conjunta durante a sinterização no campo austenítico de um elemento essencialmente ferrítico como o fósforo, em teores acima de 0,4%, faz com que a austenita do ferro enriqueça em fósforo e, assim sendo, expulse o níquel para fora da matriz, propiciando o aparecimento da região 2, região essa rica em níquel. Dessa forma, quando os corpos de prova contendo níquel e teores acima de 0,4% de fósforo foram resfriados à temperatura ambiente, as regiões ricas em níquel se transformaram em martensita cúbica, ou como é mais conhecido, martensita de níquel. Os valores encontrados para as microdurezas na região 2, quando comparados com a região 1, só vêm a confirmar que esta se trata de uma fase bastante dura, como é característica da estrutura martensítica.

Um outro fato a ser observado é que, em nenhuma das ligas sinterizadas, foi encontrada a presença de fase líquida na microestrutura resultante, o que pode ser comprovado ao analisar-se as Fig. (3) e (4), que são as ligas estudadas com maior teor de fósforo. A explicação para o não aparecimento da fase líquida pode estar fundamentada no pequeno tamanho de partícula utilizado para todos os elementos. De acordo com Lindskog et al. (1977), quando as partículas de ferro-fósforo são muito pequenas, o fósforo é absorvido através da difusão no estado sólido antes do material atingir a temperatura de fusão do eutético Fe-P (1049°C) e, então, não se forma fase líquida.

3.4. Carbono Residual

Para garantir um perfeito controle do teor de carbono nos corpos de prova após a sinterização, foram realizados ensaios para determinação do carbono residual em todos os corpos de prova estudados. O controle do teor de carbono em componentes injetados é primordial, haja vista que o sistema ligante é constituído essencialmente de hidrocarbonetos que, se não forem adequadamente removidos, podem migrar por difusão para dentro da liga, alterando assim a composição nominal da mesma. Os valores encontrados para o carbono residual para cada liga podem ser vistos na Tab (7).

Tabela 7. Teor de carbono residual encontrado

Liga	Composição	Carbono (% em peso)
1	Fe-7Ni	0,0062
2	Fe-7Ni-0,2P	0,0059
3	Fe-7Ni-0,4P	0,0069
4	Fe-7Ni-0,6P	0,0069
5	Fe-7Ni-0,8P	0,0064

Os baixos valores de carbono residual apresentados na Tab. (7), garantiram, assim, a composição nominal das ligas estudadas.

4. CONCLUSÕES

A introdução do fósforo até teores de 0,8% em peso na liga Fe-7Ni processada através da moldagem de pós por injeção, praticamente não altera a densidade final das ligas sinterizadas a 1250°C. Apenas a liga Fe-7Ni-0,8P apresentou um ganho em termos de densidade final, quando comparada com as outras ligas estudadas.

O fósforo altera a microestrutura das ligas Fe-7Ni contendo teores de fósforo acima de 0,4% em peso, passando de uma microestrutura monofásica para uma microestrutura bifásica. A introdução do fósforo na liga Fe-7Ni em teores acima de 0,4% em peso, expulsa o níquel da matriz, propiciando o aparecimento de regiões ricas em níquel, favorecendo assim, o aparecimento de martensita cúbica.

Em termos de propriedades mecânicas, a introdução do fósforo leva a um aumento contínuo na dureza aparente das ligas Fe-7Ni-P sinterizadas. Em relação ao limite de ruptura e limite de escoamento, a liga Fe-7Ni-0,6P apresentou os maiores valores para estas propriedades, superando os valores obtidos para a liga Fe-7Ni-0,8P. O alongamento a tração apresentou um comportamento similar aquele apresentado pela resistência à tração e ao escoamento.

5. REFERÊNCIAS

- German, R. M. and Cornwall, R. G., 1997, "Worldwide Market and Technology for Powder Injection Molding", The International Journal of Powder Metallurgy, Vol. 33, No. 4, APMI International, pp.23-27.
- Chan, T. Y. and Lin, S. T., 1999, "Injection Molding of Fe-Ni-P Composite Powders Prepared by Electroless Nickel Plating and the Magnetic Properties of the Sintered Alloys", Journal of Materials Processing Technology, Vol. 89-90, pp.165-170.
- James, B. A., 1985, "Liquid Phase Sintering in Ferrous Powder Metallurgy", Powder Metallurgy, Vol.28, No.3, pp.121-130.
- Lindskog, P. and Carlsson A., 1972, "Sintered Alloys Based on Sponge Iron Powder with Additions of Ferrophosphorus", Powder Metallurgy International, Vol.4, No.1, pp. 39-43.
- Miska, K. H., 1990, "Merits of Metal Injection Molding", Manufacturing Engineering, pp. 87-89.

- Miura, H. and Tokunaga, Y., 1985, "The Effect of Phosphorus Additions on the Structure and Mechanical Properties of Sintered Iron Compacts", *The International Journal of Powder Metallurgy & Powder Technology*, Vol. 21, No.4, APMI, pp. 269-281.
- Molinari, A., Straffelini, G. and Canteri, R., 1994, "Heat Treatment and Mechanical Behavior of Sintered Fe-C-P Steels", *The International Journal of Powder Metallurgy*, Vol. 30, No.3, APMI International, pp. 283-291.
- Powder Metallurgy Design Manual., 1995, Metal Powder Industries Federation, Princeton, New Jersey, USA, 144p.
- Nóbrega Neto, S. C. da., 2001, "Influência da Introdução do Fósforo na Sinterização da Liga Fe-7Ni Produzida via Moldagem de Pós por Injeção", Tese de Doutorado, PGMAT-UFSC, Florianópolis, Brasil, 155p.
- Standard Test Methods for Metal Powders and Powder Metallurgy Products., 1998, Metal Powder Industries Federation, Princeton, New Jersey, USA,

6. DIREITOS AUTORAIS

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo do material impresso incluído neste trabalho.

EFFECT OF PHOSPHORUS INTRODUCTION ON THE MECHANICAL PROPERTIES AND MICROSTRUCTURE OF INJECTION MOLDED Fe-7Ni ALLOY

Abstract. *The effect of phosphorus introduction on the mechanical properties parts was evaluated. It was studied the Fe-7Ni alloy and the phosphorus was introduced through masteralloy Fe_3P up to 0.8% w/o. Tensile bars specimens were sintered and it was analyzed the stress strength, the ductility and the apparent hardness. It was also evaluated the final density and the microstructure evolution of the sintered parts. Results showed that the phosphorus introduction doesn't increase the final density of the injected parts, but it change as much the mechanical properties as the microstructure.*

Keywords: *injection molding, sintering, phosphorus, mechanical properties.*