

ESTUDO DA ETAPA DE REMOÇÃO DE LIGANTES EM COMPONENTES PRODUZIDOS 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. A etapa de remoção de ligante é, dentro do processo de moldagem de pós por injeção, uma das mais críticas. A grande quantidade de matéria orgânica contida na massa é a responsável pela etapa de moldagem, fazendo com que se obtenha o componente com a forma desejada. Entretanto, após a moldagem, essa matéria orgânica deve ser retirada do componente, sem comprometer a estabilidade dimensional e geométrica da peça moldada. Dentre as técnicas utilizadas para retirada da matéria orgânica nos componentes injetados, a degradação térmica é a que apresenta melhores resultados. Nesse trabalho, foi estudada a etapa de remoção de ligante polimérico em componentes injetados da liga Fe-7Ni-P. Para tanto, utilizaram-se duas técnicas de degradação térmica (sob fluxo de ar e sob fluxo de hidrogênio) e avaliou-se o teor de carbono residual encontrado para cada liga, em função do tipo de remoção térmica empregada.

Palavras Chave: moldagem por injeção, remoção de ligante, carbono residual.

1. INTRODUÇÃO

O processamento de materiais a partir do pó tem na compactação em matriz o processo mais utilizado dentre as mais diversas técnicas existentes. No entanto, quando o componente a ser produzido apresenta no seu formato um alto grau de complexidade geométrica, esta técnica passa a ser inviável, fazendo com que seja necessário à utilização de outra rota industrial para a sua produção. Bose (1995) mostra que nos últimos anos a técnica de moldagem de pós por injeção (*PIM – Powder Injection Molding*) tem se apresentado como uma alternativa viável para a fabricação de componentes que requeiram uma alta complexidade geométrica associada a um alto grau de densificação. De uma forma simples, Merhar (1991) classifica a moldagem de pós por injeção como uma junção dos processos de injeção de polímeros com a metalurgia do pó tradicional. Enquanto a moldagem se encarrega de dar a forma ao componente (*shapping*), a sinterização é a responsável direta pela densificação da peça.

De acordo com Adamowicz (1997), o processo de moldagem de pós por injeção pode ser dividido nas seguintes etapas; mistura do pó com o ligante polimérico, granulação da massa, moldagem do componente, remoção do ligante polimérico e sinterização. Os pós utilizados como matéria prima tanto podem ser metálicos, cerâmicos ou compósitos. Conforme German (1990), um requisito fundamental com relação ao pó é o seu tamanho de partícula. Como toda densificação resultante do processo se dá na etapa de sinterização, é necessário que este tenha um tamanho de partícula muito pequeno. O tamanho médio recomendado como sendo ótimo encontra-se na faixa de 2 a 8 μ m, com um fator de forma variando entre 1,2 a 1,5. De acordo com German (1993), o ligante polimérico, apesar de ser um material de sacrifício, desempenha um papel fundamental para o bom

desempenho do processo. Ele é o responsável direto pela moldagem, e é imprescindível que este satisfaça uma série de pré-requisitos reológicos. Entre os mais importantes, pode-se destacar; atingir um nível adequado de viscosidade que permita injetar a carga de pó, inibir a separação ou aglomeração da carga de pó, manter as partículas no lugar após a moldagem e ser facilmente removível durante a extração. A quantidade de pré-requisitos a ser alcançado é tão grande, que normalmente o ligante polimérico é constituído por diversos elementos, fazendo com que o ligante passe a ser multicomponente. Entre os materiais empregados para a constituição de um sistema ligante destacam-se polipropileno, polietileno e as ceras de carnaúba e parafina.

Após a moldagem da peça, o ligante passa a ser um agente indesejável no processo e deve ser eliminado. Em princípio, toda a carga de matéria orgânica deve ser retirada da peça antes da sinterização, a não ser que se deseje que algum componente do ligante passe a fazer parte do componente sinterizado. Hwang et al (1993) mostra que é possível à utilização de restos de ligante como agente de ativação do processo de difusão para componentes injetados. De uma forma geral, Miska (1990) afirma que a remoção de ligante deve ser realizada no menor espaço de tempo possível e sem comprometer a integridade estrutural e dimensional da peça injetada. A forma como deve se proceder à remoção do ligante (*debinding*) é previamente determinada pela composição inicial do sistema ligante e pelo tipo de pó empregado. De uma maneira simplista, as técnicas empregadas para a remoção do ligante estão divididas em dois grupos: extração por meio de solvente e degradação térmica. No primeiro grupo são removidos os componentes ligantes que apresentam baixo peso molecular como as ceras, enquanto que no segundo grupo são extraídos aqueles que tenham um maior peso molecular, como por exemplo, o polipropileno.

A etapa final do processo de moldagem de pós por injeção é a sinterização. Nesta fase se dá a densificação e homogeneização da liga propriamente dita. Em alguns casos específicos, a sinterização pode ser realizada conjuntamente com a remoção térmica do ligante, dentro do mesmo ciclo. Durante a sinterização, a porosidade contida nos componentes é reduzida e a peça caminha na direção de um corpo denso, livre de poros.

Neste trabalho foi estudada a etapa de remoção térmica do ligante em componentes injetados e sinterizados. Para tanto, foram utilizados dois ciclos distintos de remoção térmica, sendo um sob fluxo de hidrogênio e outro sob condições oxidantes. O estudo teve como base o sistema de liga Fe-TNi, e a este foi introduzido o elemento fósforo, até um teor máximo de 0,8% em peso.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Para a realização do trabalho, foi utilizado como matéria prima pós elementares de ferro e níquel e um portador de liga Fe₃P como fonte de fósforo. As principais características destes pós estão apresentadas na Tab. (1). Nas Figs. (1) a (3) é possível perceber-se a morfologia dos pós empregados.

Tabela 1. Características dos pós utilizados

	Ferro	Níquel	Fe ₃ P
Fornecedor	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

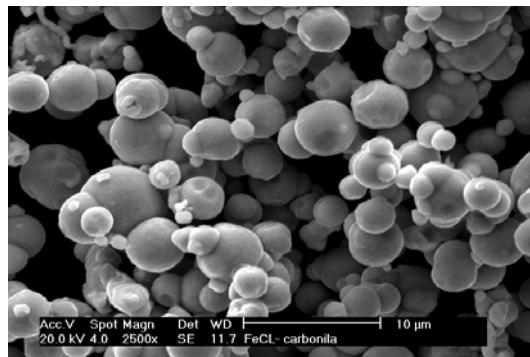


Figura 1 – Pó de Ferro

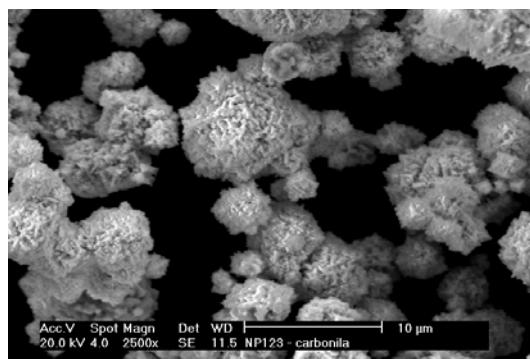


Figura 2 – Pó de Níquel

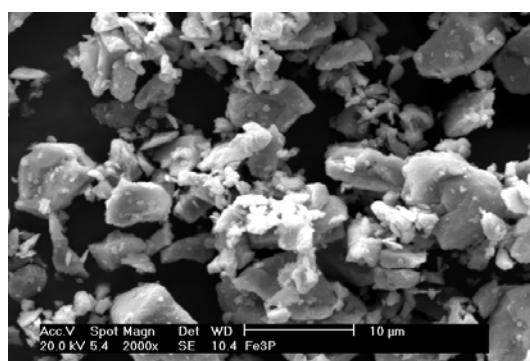


Figura 3 – Pó de Fe₃P

As composições das ligas estudadas estão apresentadas na Tab. (2). Através desta Tabela, pode-se perceber que, à medida que o teor de fósforo vai aumentando, maior é a quantidade (em massa) do portador de liga Fe₃P na respectiva liga e, consequentemente, menor é a quantidade de ferro puro na liga. É necessário ressaltar-se que o fósforo estava presente no portador de liga Fe₃P em um teor de 15,6%, sendo o restante, ou seja, 84,4% composto de ferro. Na Tab. (2) está apresentada também, a composição volumétrica das ligas estudadas.

Tabela 2. Composição nominal das ligas

Liga	Composição (% em massa)	Composição (% volumétrica)
1	Fe-7Ni	93,76Fe-6,24Ni
2	Fe-7Ni-0,2P	92,11Fe-6,22Ni-1,67Fe ₃ P
3	Fe-7Ni-0,4P	90,48Fe-6,19Ni-3,33Fe ₃ P
4	Fe-7Ni-0,6P	88,86Fe-6,17Ni-4,97Fe ₃ P
5	Fe-7Ni-0,8P	87,25Fe-6,15Ni-6,60Fe ₃ P

O ligante selecionado 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. Para a preparação da massa para injeção (*feedstock*), o ligante multicomponente foi misturado com o pó metálico em um misturador sigma por 30 minutos, a uma temperatura de 170°C.

Após a moldagem, os componentes foram submetidos a uma primeira etapa para remoção do ligante, que foi realizada através de extração em solvente. O ciclo empregado para a extração em solvente teve um tempo total de aproximadamente 6 horas, e como solvente foi utilizado hexano a 50°C.

Para a extração do restante do material orgânico, foram utilizados dois ciclos distintos de remoção térmica. O primeiro ciclo foi realizado em forno tubular, sob condições controlada de aquecimento e alto fluxo de hidrogênio, a uma taxa média de aquecimento de 2°C por minuto, com um patamar a 450°C por 4 horas e temperatura de pré-sinterização de 600°C por 1 hora.

O segundo ciclo de remoção térmica utilizado consistiu na oxidação dos componentes na temperatura de 250°C, por um período de 30 horas. Nesse ciclo foi utilizado um forno industrial, com aquecimento resistivo e insuflamento constante de ar para dentro do mesmo.

Após o término da etapa de extração do ligante, os componentes injetados foram submetidos à sinterização a uma temperatura de 1120°C sob fluxo contínuo de hidrogênio em um forno tubular com aquecimento resistivo (Jung) e, em seguida, a caracterização quanto ao teor de carbono residual através do método de combustão, utilizando-se para tanto um aparelho LECO® WR-1112 - Carbon Determinator (*LECO é marca registrada da LECO Corporation, St. Joseph, MI).

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Após a remoção do ligante e posterior sinterização dos componentes injetados, foram realizados ensaios para a determinação do carbono residual para cada liga estudada e em função do tipo de remoção térmica empregada. Os resultados destes ensaios podem ser vistos na Tab. (3).

Tabela 3. Teor de carbono residual (% em peso)

Liga	Composição	Remoção sob fluxo de Hidrogênio	Remoção sob fluxo de ar
1	Fe-7Ni	0,22	0,06
2	Fe-7Ni-0,2P	0,27	0,04
3	Fe-7Ni-0,4P	1,49	0,04
4	Fe-7Ni-0,6P	1,73	0,05
5	Fe-7Ni-0,8P	1,56	0,04

Analisando-se a Tab. (3), percebe-se claramente que os componentes submetidos à remoção térmica sob fluxo contínuo de ar apresentaram um teor de carbono residual muito mais baixo do que aqueles que foram submetidos à remoção térmica sob fluxo de hidrogênio.

Um outro aspecto que pode ser observado na Tab. (3) é o comportamento distinto apresentado pelos dois tipos de remoção térmica. Para os componentes submetidos à remoção térmica sob fluxo de ar, o teor de carbono residual apresentou praticamente os mesmos resultados para todas as ligas, enquanto que para os componentes que foram submetidos à remoção sob fluxo de hidrogênio, houve uma súbita elevação no teor de carbono residual a partir da liga 3 (Fe-7Ni-0,4P).

A alta quantidade relativa de carbono contido nos componentes que foram submetidos à remoção térmica sob fluxo de hidrogênio após a sinterização, principalmente para as ligas 3, 4 e 5, demonstra que esse ciclo não foi eficiente na completa extração do ligante. A súbita elevação do carbono residual é outro fator a ser analisado com bastante atenção.

Enquanto para as ligas 1 e 2 o teor de carbono encontrado foi da ordem de 0,2 a 0,3%, para as ligas 3, 4 e 5, o teor de carbono residual foi quase 8 vezes superior a esse valor.

A explicação para os altos teores de carbono residual encontrados nas ligas com mais de 0,2% de fósforo pode estar diretamente associada à morfologia e ao tamanho das partículas do portador de liga Fe_3P contido nestas ligas. De acordo com Lee et al (1999), pós irregulares com pequeno tamanho de partícula apresentam uma alta energia de superfície. Lee et al (1999) acrescentam ainda que o escoamento do ligante no estado líquido ou vapor através das partículas durante a extração térmica depende da área superficial por unidade de volume e, dessa forma, partículas irregulares interferem na remoção do ligante durante a extração térmica. Um outro ponto relevante abordado tanto por Ebenhoech & Wohlfomm (1995) como por Hu & Hwang (2000), é que o carbono livre, resultante da decomposição do ligante é imediatamente atraído pelo ferro durante a remoção térmica.

Como pode ser visto na Fig. (3), o portador de liga Fe_3P possui um formato irregular e um pequeno tamanho de partícula e, à medida que sua quantidade foi gradativamente aumentando na liga Fe-7Ni, a remoção térmica sob fluxo de hidrogênio se tornou ineficiente, resultando em altos níveis de carbono residual nos componentes sinterizados, como observado na Tab. (3).

Um alto teor de carbono residual encontrado em ligas Fe-Ni-P, submetidas à remoção térmica sob fluxo de hidrogênio, também foi observado por Chan & Lin (1999), que atribuíram esse fenômeno à alta quantidade de matéria orgânica contida no ligante e ao carbono proveniente dos pós utilizados.

A remoção térmica sob fluxo de ar consiste em expor os componentes a uma atmosfera rica em oxigênio, a uma temperatura tal que o carbono presente no ligante venha a se combinar com o oxigênio e possa, assim, ser retirado do componente na forma de gases voláteis (CO ou CO_2). Esta técnica só pode ser adequadamente utilizada quando os elementos que constituem propriamente a liga possuam uma baixa afinidade pelo oxigênio, fazendo com que seus óxidos possam ser facilmente removidos na etapa de sinterização.

Diferentemente da remoção térmica sob fluxo de hidrogênio, a remoção térmica por oxidação não necessita de uma etapa de pré-sinterização ao final do ciclo de remoção, haja vista que a resistência necessária para manuseio dos componentes é fornecida pelo próprio óxido criado durante a extração da matéria orgânica. O óxido resultante atua formando um intertravamento entre as partículas, mantendo-as no seu local adequado, garantindo dessa forma, a integridade estrutural do componente.

Após a sinterização dos componentes submetidos à remoção térmica sob fluxo de ar, o teor de carbono residual foi extremamente baixo, como pode ser observado na Tab. (3).

Dessa forma, pode-se afirmar que, para o sistema de liga Fe-7Ni-P, a remoção do ligante se deu de forma mais eficiente através da técnica de oxidação do que pela degradação térmica assistida por hidrogênio.

4. CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos neste trabalho, podemos concluir que, para a liga Fe-7Ni-P produzida a partir do processo de moldagem de pós por injeção com pós elementares, a técnica de remoção térmica de ligante polimérico sob fluxo de ar (oxidante) se mostrou muito mais eficiente do que a técnica de remoção sob fluxo de hidrogênio.

A partir dos resultados encontrados, é possível concluir-se ainda que, à medida que a quantidade do portador de liga Fe_3P aumenta para a formação das ligas Fe-7Ni-P, maior é o teor de carbono residual encontrado nas ligas após a sinterização. Essa conclusão é válida para as ligas submetidas à remoção térmica sob fluxo de hidrogênio.

Analizando-se ainda as ligas que foram submetidas à remoção térmica sob fluxo de hidrogênio, e mais particularmente as ligas 2 e 3, conclui-se que o súbito aumento no teor de carbono residual contido na liga 3 está diretamente associado ao portador de liga Fe_3P e, mais precisamente, ao seu tamanho de partícula e a sua morfologia irregular.

5. REFERÊNCIAS

- Adamowicz, J., 1997, "Powder Injection Molding Design Possibilities", *The International Journal of Powder Metallurgy*, Vol. 33, n. 6, pp. 17-19.
- Bose, A., 1995, "The Technology and Commercial Status of Powder-Injection Molding", *JOM*, pp. 26-30.
- 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.
- Ebenhoech, J. and Wohlfstrom, H., 1995, "Control Of Composition and Microstructure of Injection Molded Steel Parts Using Elemental Powders", *Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials*, Publication of Metal Powder Industries Federation, part 6, pp. 95-102.
- German, R. M., 1990, "Powder Injection Molding", Metal Powder Industries Federation, Princeton, New Jersey, 521p.
- German, R. M., 1993, "Technological Barriers and Opportunities in Powder Injection Molding", *PMI*, Vol. 25, No. 4, pp. 165-169.
- Hu, S. C. and Hwang, K. S., 2000, Dilatometric Analysis of Thermal Debinding of Injection Moulded Iron Compacts", *Powder Metallurgy*, Vol. 43, No. 3, pp. 239-244.
- Hwang, K. S. et al., 1993, "Methods to Enhance the Sintering of Powder Injection Molded Iron Compacts", *Proceedings of Powder Metallurgy World Congress – Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*, pp. 257-260.
- Lee, S. H. et al., 1999, "Effects of Binder and Thermal Debinding Parameters on Residual Carbon in Injection Moulding of Nd(Fe,Co)B Powder", *Powder Metallurgy*, Vol. 42, No. 1, pp. 41-44.
- Merhar, J. R., 1991, "A Personal Perspective on Metal Injection Molding", *The International Journal of Powder Metallurgy*, Vol. 27, No. 2, pp. 105-106.
- Miska, K. H., 1990, "Merits of Metal Injection Molding", *Manufacturing Engineering*, pp. 87-89.

6. DIREITOS AUTORAIS

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

STUDY OF DEBINDING OF PARTS MADE FROM POWDER INJECTION MOLDING

Abstract. The debinding process has been considered the most critical step in powder injection molding. The large amount of binder contained of the feedstock is the responsible for shaping and results of this process is a component with the appropriate form. However, after molding, the binder must be removed of the component without introducing defects. Among the techniques used for debinding in the injected components, the thermal debinding is the best one. In this work, it was studied the thermal debinding process in Fe-7Ni-P alloy injected components. It was used two thermal degradation techniques (under hydrogen flow and oxygen flow) and it was evaluated the residual carbon content found in each alloy, in function of the type of the debinding thermal used.

Keywords: injection molding, debinding, residual carbon.