



UFRGS
UNIVERSIDADE FEDERAL
DO RIO GRANDE DO SUL



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS, METALURGIA
E MATERIAIS.

**AVALIAÇÃO DE MISTURAS INJETÁVEIS APLICADAS À FABRICAÇÃO DE
MICRO COMPONENTE PARA PINÇAS DE BIÓPSIAS POR MOLDAGEM DE PÓS
POR INJEÇÃO**

ANDRÉ CARVALHO TAVARES

**DISSERTAÇÃO PARA OBTENÇÃO DE TÍTULO DE MESTRE
EM ENGENHARIA**

Porto Alegre - Rio Grande do Sul

2014

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
**PROGRAMA DE PÓS- GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALURGIA E MATERIAIS.**

**AVALIAÇÃO DE MISTURAS INJETÁVEIS APLICADAS À FABRICAÇÃO DE
MICRO COMPONENTE PARA PINÇAS DE BIÓPSIAS POR MOLDAGEM DE PÓS
POR INJEÇÃO**

**ANDRÉ CARVALHO TAVARES
TECNÓLOGO EM FABRICAÇÃO MECÂNICA**

Trabalho realizado no Laboratório de Transformação Mecânica/ Centro de Tecnologia do Departamento de Metalurgia da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós- Graduação em Engenharia de Minas, Metalurgia e Materiais - PPGEM, como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre.

Área de concentração: Processo de Fabricação

Porto Alegre - Rio Grande do Sul

2014

Esta dissertação foi julgada adequada para obtenção do grau de Mestre em Engenharia, área de concentração processos de fabricação e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Lírio Schaeffer (PPGEM/UFRGS)

Banca Examinadora:

Porto Alegre, Rio Grande do Sul, 21 de Fevereiro de 2014.

Prof. Dr. José Carlos Krause de Verney.
Universidade Luterana do Brasil - ULBRA

Prof. Dr. Eduardo Cristiano Milke
Instituto Federal Sul-rio-grandense - IFSUL

Prof. Dr. Aloísio Nelmo Klein
Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC

Prof. Dr. Telmo Strohaecker
Coordenador do PPGE3M

AGRADECIMENTOS

A Deus.

Aos meus pais Albertina de Sousa Carvalho Tavares e Nereu Da Silva Tavares; e à minha namorada, Jenifer Priscila Marques da Silveira, pelo incentivo, motivação constante e apoio em todos os momentos.

Ao Prof. Dr. Lírío Schaeffer pela confiança, estímulo, oportunidade e orientação no desenvolvimento deste trabalho.

Ao LAβMAT (UFSC) que permitiu a utilização de seus equipamentos, em especial ao Prof. Dr. Aloísio Nelmo Klein, Dr. Cristiano Binder, Eng. Pedro Soprano e o Graduando Paulo Fabiano Orsi, por sua atenção e ajuda durante os ensaios e ciclos de sinterização.

Ao LAPROM, em especial a Dr. Gelsa Edith. Ao LAFUN, principalmente ao MSc. Eng. Régis Fabiano do Amaral; ao LACER; ao CME e, em especial, seus técnicos que ajudaram nas análises nas várias fases deste trabalho.

A todos os professores que contribuíram para minha formação e para que eu me tornasse a pessoa que sou hoje.

Aos colegas de laboratório, que ao longo desta trajetória estiveram presentes contribuindo com conhecimentos, ideias e incentivos e, em especial, dedico aos colegas MSc. Vinicius Martins, MSc. Paulo Mariot, Tecg^o Diego Wermuth e Eng. Luana De Lucca de Costa, pelas sugestões e observações valiosas, risadas e momentos de descontração.

Agradeço, ainda, a todos os colaboradores da UFRGS, por sua gentil participação, mesmo que indireta, na minha formação dando suporte nos laboratórios, oficinas e condições de trabalho.

A todos que colaboraram, direta e indiretamente, na elaboração deste trabalho, o meu reconhecimento e carinho.

"Posso ter defeitos, viver ansioso e ficar irritado algumas vezes, mas não esqueço de que minha vida é a maior empresa do mundo. E que posso evitar que ela vá à falência. Ser feliz é reconhecer que vale a pena viver, apesar de todos os desafios, incompreensões e períodos de crise."

Augusto Cury

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS.....	VIII
LISTA DE SÍMBOLOS	X
LISTA DE FIGURAS.....	XII
LISTA DE TABELAS	XVI
LISTA DE EQUAÇÕES	XVIII
RESUMO.....	XIX
ABSTRACT	XX
1 INTRODUÇÃO.....	21
2 REVISÃO BIBLIOGRAFICA	24
2.1 <i>CONJUNTURA ATUAL</i>	24
2.2 <i>ESTADO DA ARTE</i>	26
2.2.1 MISTURA INJETÁVEL.....	27
2.2.1.1 Fração Orgânica.....	28
2.2.1.1.1 <i>Polímeros Estruturais</i>	28
2.2.1.1.2 <i>Polímeros auxiliares</i>	29
2.2.1.1.3 <i>Surfactantes</i>	30
2.2.1.2 Pós Metálicos empregados em MPI	31
2.2.1.2.1 <i>Obtenção de pós metálicos</i>	31
2.2.1.2.2 <i>Morfologia e tamanho de partículas</i>	33
2.2.2 CARACTERIZAÇÃO DA MISTURA INJETÁVEL	35
2.2.2.1 Proporcionalidade entre pó e ligante.....	35
2.2.2.2 Ensaio de reologia de cargas injetáveis.....	37
2.2.2.3 Propriedades das misturas injetáveis	39
2.2.2.4 Volume Crítico de Pó Metálico	42
2.2.3 MICRO MOLDAGEM DE PÓS POR INJEÇÃO (μMPI).....	44
2.2.4 EXTRAÇÃO DO LIGANTE	46
2.2.4.1 Extração química.....	48
2.2.4.2 Extração térmica	49
2.2.4.2.1 <i>Extração Térmica por Plasma</i>	50
2.2.5 SINTERIZAÇÃO.....	52
2.3 <i>BIOCOMPATIBILIDADE</i>	54

2.4	<i>CORROSÃO</i>	54
2.4.1	<i>CORROSÃO DE AÇOS INOXIDÁVEIS</i>	56
2.4.2	<i>CORROSÃO GENERALIZADA</i>	57
2.4.3	<i>CORROSÃO POR PITE</i>	57
2.4.4	<i>CURVAS DE POLARIZAÇÃO</i>	58
2.4.5	<i>CORROSÃO DO AÇO AISI 316L</i>	60
2.5	<i>PINÇAS PARA ENDOSCOPIA FLEXÍVEL</i>	63
2.5.1	<i>ATUAIS MEIOS DE OBTENÇÃO</i>	65
2.5.2	<i>NORMAS APLICADAS A INSTRUMENTOS CIRÚRGICOS METÁLICOS</i> <i>/AISI 316L</i>	66
3	<i>ANÁLISE EXPERIMENTAL</i>	67
3.1	<i>COMPOSIÇÃO DE CARGAS INJETAVEIS</i>	67
3.2	<i>CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS UTILIZADOS</i>	68
3.3	<i>FORMULAÇÃO DAS MISTURAS INJETAVEIS</i>	69
3.4	<i>CARACTERIZAÇÃO E MISTURA DAS CARGAS INJETAVEIS</i>	73
3.5	<i>PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DAS CARGAS INJETAVEIS</i>	74
4	<i>DISCUSSÕES DOS RESULTADOS</i>	84
4.1	<i>ANÁLISE DAS MATÉRIAS PRIMAS</i>	84
4.2	<i>OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS MISTURAS INJETAVEIS</i>	86
4.3	<i>PROCESSAMENTOS DAS MISTURAS INJETAVEIS E CARACTERIZAÇÃO DE</i> <i>AMOSTRAS</i>	89
4.4	<i>PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO OS MICRO COMPONENTES DA</i> <i>PINÇA</i>	93
5	<i>CONCLUSÃO</i>	115
	<i>SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS:</i>	118
	<i>REFERÊNCIAS</i>	119
	<i>APÊNDICE A - DSC DAS MISTURAS E DA BASF</i>	131
	<i>APÊNDICE B - METALOGRAFIAS</i>	133
	<i>APÊNDICE C - POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA NA CL</i>	135

LISTA DE ABREVIATURAS

AISI	American Iron and Steel Institute
ASTM	American Society for Testing and Materials.
CE	Contra Eletrodo
CETEPO	Centro Tecnológico em Polímeros
CG	Difusão em contorno de grão
CME	Centro Microscopia Eletrônica
d1	Partícula de pó metálico para o modelo de encapsulamento
d2	Molécula polar para o modelo de encapsulamento
DS	Difusão superficial
DSC	<i>Differential Scanning Calorimeter</i> . Calorímetro Diferencial de varredura.
DV	Difusão volumétrica
μEDM	Micron eletron descargui manufaturem
EDS	<i>Energy Dispersion Spectrography</i> – Espectrografia por Dispersão de Energia.
EFAB	Eletrofabricação
EVA	Etil Vinil acrilato
E*	Potencial de Corrosão
EH	Potencial de equilíbrio da reação do hidrogênio
EMe	Potencial anódico do metal
ET	Eletrodo de Trabalho
FP	Fluxo plástico
HTB	Processo convencionada de sinterização
HSA	Ácido 12-Hidroxiesteárico
ISO	International Standard Organization
LABIOMAT	Laboratório de Biomateriais
LAβMAT	Laboratório de Materiais da UFSC.
LACER	Labora de cerâmicos
LACOR	Laboratório de Corrosão
LAFUN	Laboratório de Fundição
LAPROM	Laboratório de Processamento Mineral
FIB	Feixe de íons de foco

Ltd	Long Term Evolution
MCI	Moldagem de cerâmica por Injeção
MEC	Matriz Extra Celular.
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MMI	Moldagem de metais por injeção
M.O.	Microscópio Óptico.
MP	Metalurgia do Pó
MPI	Moldagem de Pós por Injeção
μMPI	Micro Moldagens de pós por injeção
NBR	Norma Brasileira Regulamentadora
OA	Ácido oleico
PE	Polietileno
PEAD	Polietileno de alta densidade linear
PEBDL	Polietileno de baixa densidade Linear
PEG	Polietileno Glicol
PIM	<i>Powder Injection Molding</i> (Moldagem de pós por injeção)
PMMA	Poli (metil metacrilato)
PP	Polipropileno.
PPBDL	Polipropileno de baixa densidade linear
PW	Cera de Parafina.
SA	Ácido esteárico
SENAI	Serviço Nacional Aprendizagem Industrial
Tg	Temperaturas de transição vítrea
TGA	Análise termogravimétrica
TI	Tecnologia em Informática

LISTA DE SÍMBOLOS

a	Parâmetro adimensional de Yasuda que descreve a transição entre o primeiro planalto
D_{50}	Representação para indicar que 50% das partículas
D_{90}	Representação para indicar que 90% das partículas
E_p	Potencia de pite (V/ECS)
I^*	Densidade de Corrosão
I_a	Corrente anódica
I_c	Corrente catódica
I_{corr}	Corrente de corrosão
L_0	Dimensão linear inicial (mm)
M	Torque (N.m)
n	Coefficiente de tensão para o modelo de Carreau-Yasuda
Sw	Parâmetro de inclinação da distribuição do tamanho de partícula em torno do tamanho median
T	Temperatura de Sinterização (°C)
T_f	Temperatura final de processamento no plasma (°C)
T_i	Temperatura inicial de processamento no plasma (°C)
T_m	Temperatura de mistura de processamento no plasma (°C)
v_r	Velocidade de rotação (RPM)
\bar{U}	Porosidade (%)
$Y1$	Menor distância entre o rotor e a parede do compartimento de um reômetro de torque
$Y2$	Maior distância entre o rotor e a parede do compartimento de um reômetro de torque
ze	Elétron liberado na reação de anódica
$\dot{\gamma}_1$	Máxima taxa de cisalhamento de um reômetro de torque
$\dot{\gamma}_2$	Menor taxa de cisalhamento de um reômetro de torque
η	Viscosidade (Pa·s)
η_0	Viscosidade quando a taxa de cisalhamento é zero (Pa·s)
η_∞	Viscosidade em uma tensão de cisalhamento tendendo ao infinito (Pa·s)
τ	Cisalhamento (m^2/s^2)
τ_y	Tensão de Cisalhamento (kPa)
λ	Coefficiente de mudança de fase
γ'	Taxa de cisalhamento e a é a constante de Yasuda
$\dot{\gamma}$	Taxa de Cisalhamento normal

τ	Taxa de aquecimento do reator a plasma
ϑ	Mudança dimensional linear
ΔL	Diferença de dimensão Linear inicial e Final (mm)
ρ_m	Densidade fracional marrom (g/cm ³)
ρ_s	Densidade do sinterizado(g/cm ³)
ρ_{Minj}	Densidade teórica da massa injetável (g/cm ³)
ρ_{Forg}	Densidade teórica da fração orgânica (g/cm ³)
ρ_{Finog}	Densidade teórica da fração inorgânica em estado maciço (g/cm ³)
$X\%$	Percentual orgânico (%)
$Y\%$	Percentual de carga (%)
$\% \rho_{poln}$	(%)Percentual utilizado do polímero n vezes a (ρ_{poln}) densidade.
ω_{org}	Valor percentual em massa da fração orgânica (%)
ω_{inorg}	Valor percentual em massa da fração inorgânica (%)
m_{inorg}	Massa em peso inorgânico (g)
m_{total}	Massa total
m_{org}	Massa em peso orgânico (g)
$\%_{poln}$	Percentual utilizado do polímero n

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -Vistas dos micro componentes montados da pinça de biópsia.	22
Figura 2 -Diagrama de blocos do trabalho realizado.....	23
Figura 3 -Uma divisão dos mercados mundiais para aplicações MIM.....	24
Figura 4a. e 4b. – Representação da utilização de pinças em biópsia.	25
Figura 5 - Procedimento Cirúrgico com emprego de uma Pinça de biópsia	26
Figura 6 - Ilustração do o roteiro da moldagem de pós por injeção.	26
Figura 7- Peças sinterizadas obtidas pelo processo de MPI.	27
Figura 8- Modelo de Encapsulamento.....	30
Figura 9- Comparativo de surfactantes (Figura 9.A : tensão de escoamento dos surfactantes; Figura 9.B: viscosidade dos surfactantes).	30
Figura 10 - Esquema sucinto de um atomizador.	31
Figura 11- A- Partículas atomizadas a água. B- Partículas atomizadas a gás (MEV).....	32
Figura 12 - Diferentes morfologias de pós.	33
Figura 13 -Efeito da adição de pó metálico na deformação do componente sinterizado.	36
Figura 14 - Comportamento da viscosidade de materiais em função da taxa de cisalhamento normalmente encontrada em processos convencionais.	37
Figura 15- Esquema de um Reômetro Capilar	39
Figura 16- (A) - Variação do toque em função do tempo de mistura; (B) Influência da taxa de cisalhamento na viscosidade aparente de uma mistura.	40
Figura 17- Diagrama de torque (M) versus tempo (t) para mistura em um reômetro de torque.	41
Figura 18- Comportamento do torque em função do tempo de uma mistura contendo diferentes percentuais metálicos.....	42
Figura 19 - Influência do volume de partículas metálicas no torque da mistura. Liga 316L de tamanho de partícula (d_{50}) = 3.4 μm	43
Figura 20 - Peças miniaturizadas fabricadas via micromoldagem por injeção.	44
Figura 21- Testes de fluxo : A - Teste de Fluxo de Huang em cavidades longas e complexas; B - Teste de Milke hisitação em paredes finas.	45
Figura 22- Remoção do Ligante etapas de extração química e térmica.	46
Figura 23- Evolução da microestrutura desde (A) a peça injetada; (B) após a etapa química de remoção do ligante; (C) após a remoção térmica do ligante.	47
Figura 24- Esquematização do mecanismo de remoção do ligante por solvente.	48

Figura 25- Sinterização fases e fenômenos de fechamentos de poros e esferoidização dos remanescentes.....	52
Figura 26- Representativa esquemática por meio de curvas de polarização da corrosão de um metal (ME) em solução aquosa. E^* = Potencial de corrosão; I^* =densidade de corrosão.	55
Figura 27 -Camada Passiva, Oxido de Cromo.	56
Figura 28 - Desenho esquemático da formação do carboneto de Cromo.....	58
Figura 29 - Meio experimental de determinação do potencial corrosão ET= Eletrodo de Trabalho; ER = Eletrodo de Referência.	58
Figura 30 - Esquema simplificado para aquisição de curvas de polarização. ET= eletrodo de trabalho; ER= eletrodo de referência; CE= Contra Eletrodo.....	59
Figura 31 - Curva de polarização típica para determinação de potencia de pite E_p através da técnica potenciodinâmica	60
Figura 32 - Curva de polarização do 316L comparada a um aço superdúplex UNS S32750 (SAF 2507) típica para determinação de potencia de pite E_p através da técnica potenciodinâmica.....	61
Figura 33 - Curva de polarização do AISI 316L LAM , comparado a composições de aços sinterizados	63
Figura 34 - Geometria de uma pinça de biópsia do tipo “dente de jacaré”	64
Figura 35- Componentes da Pinça de biópsia usinada em um torno 7 eixos.	65
Figura 36 - Pinça de biópsias : A - Pinça de biópsia reutilizável de aço inoxidável; B - Pinça de polímero descartável. Fonte : Russell Yang, 1990 (111).....	66
Figura 37 - Micro componentes da pinça de biópsia componente da pinça: 1- haste, 2- Garfo, 3-Concha, e 4- Biela	67
Figura 38- Aparelhos de análise termica: A- Reômetro Capilar , B - DSC	69
Figura 39 - Reômetro de torque do SENAI CETEPO.....	72
Figura 40 - Granulador modelo Seibt, modelo MGHS 1.5/85.	73
Figura 41 - HAAKE MiniJet II do LABIOMAT	74
Figura 42 - Embutidora.	75
Figura 43- Máquina injetora do LdTM	75
Figura 44 – Distribuição de canais do moldado dos corpos de prova empregado.	76
Figura 45 - A- Molde de fluxo em ZIGZAG; B - Molde de fluxo em corpo de prova de escalonamento.	77
Figura 46 - Sistema de mistura do LdTM (114).....	77
Figura 47 - Os insertos do molde da pinça com as quatro cavidades.....	78

Figura 48 - Fluxograma de sinterização no DSC	78
Figura 49 - Equipamento de analisador ELEMENTAR Vario Max CN.....	79
Figura 50 - Forno de sinterização a Plasma; A- Forno parte externa, B - Câmara interna	80
Figura 51 - A :Potenciostato AutoLab PGSTAT 302; B: Circuito basico para as amostras. ..	82
Figura 52 - Recipiente para teste generalizado.....	83
Figura 53- MEV do pó metálico AISI 316L da 10µm	84
Figura 54 -Granulométrica do pó metálico AISI 316L.	84
Figura 55 - Viscosidade X Taxa de Cisalhamento dos Polímeros	85
Figura 56 - Comportamento do torque em função do tempo de processamento das 4 misturas distintas em um reômetro de torque.....	86
Figura 57 - Análise térmica realizada no DSC das cargas M1 utilizada para injeção dos componenetes da pinça.....	87
Figura 58- Resultado de viscosidades X Taxas de cisalhamento	87
Figura 59 - Peças injetadas na Minijet.....	89
Figura 60 - Amostras processadas AISI de316L.....	90
Figura 61 - Amostras embutidas depois sinterizadas	90
Figura 62 - Microestrutura encontrada nas metalografias realizadas.	91
Figura 63 - Corpo de prova de tração injetado.	92
Figura 64- A: Corpo de fluxo ; B: corpo de escadinha.....	92
Figura 65 - Componentes da pinça de biópsia injetados com a mistura M1.....	93
Figura 66 - MEV do componentes injetados com mistura 1.	94
Figura 67- A- MEV do Catamold® 316L Processado; B- MEV do mistura M1.....	95
Figura 68 - Componente injetado a partir da M1 e extraído quimicamente.....	95
Figura 69 - Peças do componente 4(Biela) sinterizadas no DSC com extração química.....	96
Figura 70 - Peças do componente 4 sinterizadas no DSC sem extração química	97
Figura 71- Contração do componente 4 sinterizado no DSC	98
Figura 72- Metalografias dos componentes sinterizados da amostra II CE, A- Material sem ataque; B- Material com ataque; C- Material com ataque; D- Material sem ataque.	99
Figura 73- EDS e MEV dos componentes sinterizados	99
Figura 74 - Peças deformadas extraídas no plasma.....	101
Figura 75 - Diferença das peças pinça de biópsia extraídas no ciclo 1 e 4	102
Figura 76 - Formação do pescoço entre as partículas nas amostras extraídas no plasma	102
Figura 77 - Peças sinterizadas comparadas as peças a verde; A - corpo de tração; B-Corpo de flexão e C - Anel de Rowland.	103

Figura 78 - Componentes da Pinça Cirúrgica ; A- Componente 3 "concha da pinça", B - Componente 4 "biela"; C- Componente 1 Eixo ; D- Comparativo de dimensões do componente 3.....	104
Figura 79 - Amostra 1250 °C II atacada com Marbol.....	105
Figura 80 - Curvas de polarização potenciodinâmica para meio 0,1M NaCl.....	107
Figura 81 - Curvas de polarização potenciodinâmica para meio 0,5 M H ₂ SO ₄	108
Figura 82 - Visualização do Microscópio óptico das amostras em meio NaCl comercial e sinterizada a 1200°C em forno a plasma	108
Figura 83 - Visualização do Microscópio óptico das amostras em meio NaCl sinterizada a 1300°C em forno convencional a atmosfera d e vácuo.	109
Figura 84 - Visualização do Microscópio óptico das amostras em meio H ₂ SO ₄	109
Figura 85 - Respostas dos componentes nas duas primeiras semanas a corrosão generalizada.	110
Figura 86 - Respostas dos componentes após quatro semanas a corrosão generalizada.....	111
Figura 87 - MEV da amostra sinterizada a plasma 1200 °C II.....	111
Figura 88 - MEV da falha encontrada no cabo do componente 3.....	112
Figura 89 - MEV da amostra 1200 °C II submetida à solução NaCl por uma semana	112
Figura 90 - MEV da análise pontual da amostra sinterizada a plasma 1200 °C II submetida à solução NaCl por uma semana	113
Figura 91 - MEV de amostras submetidas à solução NaCl com avançado processo de corrosão superficial.....	114

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Relação de densidade x Viscosidade x Tamanho de partícula.....	34
Tabela 2- Influência da temperatura de sinterização conforme o tamanho de partícula.	35
Tabela 3 - Formulações dos diferentes sistemas ligantes (% vol.).....	41
Tabela 4 - Comparação da produtividade e consumo entre o processo de extração convencional e o assistido por plasma na Steelinject	51
Tabela 5 -Misturas elaboradas.....	67
Tabela 6- Composição química do AISI 316L proveniente da Sandvik Osprey.....	68
Tabela 7 - Propriedades dos Polímeros estruturais.....	69
Tabela 8 - Percentuais em massa e volumétricos de cada material.	72
Tabela 9 - Rotações, tempos e temperaturas e método de adição empregados em cada mistura.	73
Tabela 10 - Ciclos de extração e sinterização no reator	81
Tabela 11 - Identificação das amostras a ser seguida no trabalho.....	81
Tabela 12 - Tabela de dados utilizados no ensaio de polarização	83
Tabela 13 - Temperaturas de fusão e temperaturas de degradação dos polímeros utilizados ..	85
Tabela 14 - Viscosidade encontradas em funções das taxas de cisalhamento dos polímeros ..	85
Tabela 15 - Temperaturas utilizados no reômetro capilar	87
Tabela 16 - Viscosidade encontradas em funções das taxas de cisalhamento dos misturas injetáveis.....	88
Tabela 17 - Microdurezas realizadas nas misturas	91
Tabela 18 - Extração química das misturas.....	92
Tabela 19 - Microdurezas do componente 4 sinterizados no DSC, utilizando carga de 50g. ..	98
Tabela 20- Resultados de CHNS	100
Tabela 21- Comparação das amostras a verde x sintetizadas do anel de Rowland.....	102
Tabela 22- Densidade do material sinterizado X temperatura de sinterização.....	103
Tabela 23- Resultados de durezas X processo de Fabricação	104
Tabela 24 - Tabela dos resultados da microdureza das amostras	105
Tabela 25 - Níveis de CNHS dos material processados via meio plasmático e do pó puro... ..	106
Tabela 26- Medias dos resultados das análises do espectrômetro comparação entre material injetado e extrudado.....	106
Tabela 27 - Análise qualitativa da amostra 1200 °C II via EDS	112

Tabela 28 - Análise qualitativa da amostra 1200 °C II submetida à solução NaCl por uma semana via EDS.....	113
--	-----

Lista de Equações

Equação 1 - Modelo de Carreau–Yasuda	38
Equação 2 - Mudança dimensional linear.....	542
Equação 3 - Densidade teórica de Sinterização.....	54
Equação 4 - Densidade teórica da mistura injetável.....	70
Equação 5 - Densidade teórica da fração orgânica da mistura injetável.	70
Equação 6 - Percentual em massa da fração orgânica.	70
Equação 7 - Percentual em massa da fração inorgânica.....	70
Equação 8 - Cálculo para massa inorgânica	71
Equação 9 - Cálculo de massa total orgânica	71
Equação 10 - Cálculo de massa polimérica individual.....	71

Resumo

A moldagem de pós por injeção (MPI) foi empregada neste trabalho para a fabricação de micro componentes de uma pinça de biópsia, através do desenvolvimento de misturas injetáveis. Utilizou-se a liga de aço inoxidável AISI 316L, liga reconhecidamente biocompatível, para obtenção dos micro componentes. Determinando a quantidade de 39% em volume para fração orgânica das quatro formulações de misturas injetáveis produzidas neste trabalho. Os polímeros estruturais empregados foram o PP, o PEBDL, o PEAD e o PMMA. Como material auxiliar de fluxo foi utilizada a parafina e para agente surfactante, o ácido esteárico. O desenvolvimento do sistema de extração química do polímero auxiliar de fluxo com solvente e posterior extração térmica do ligante em forno convencional e em um reator a plasma foram testados, ainda se empregou estes para testes em sinterização a temperaturas 1200°C, 1250°C e 1300°C. A extração química foi realizada com hexano atingindo 2,41% em massa de material extraído das amostras, após seis horas em um sistema aquecido entre 60°C e 70°C e uma atmosfera de vácuo. As amostras foram testadas química, física, mecânica e eletroquimicamente. Obteve-se os melhores resultados em termos de densificação de 7,05 g/cm³ para as amostras extraídas a plasma e sinterizadas a 1300 °C à vácuo em forno tubular. Isso significa uma densificação de 88,96% comparada a densidade do material comercial cuja a densidade é 7,93 g/cm³. As microdurezas encontradas nas amostras sinterizadas a 1300 °C em um forno convencional obtiveram valores de 208HV se mostrando maiores do que os 165HV obtido de um material maciço fabricado pelo extrusão e comercialmente vendido. Encontrou-se a dureza de 55HRB nas amostras processadas a 1300 °C, devido a presença de poros em componentes sinterizados. Nos componentes maciços foram medidos a dureza de 88HRB que foi maior que os resultados das amostras sinterizadas. As análises metalográficas mostraram um tamanho de grão variando entre, 30 e 50µm, se comparado ao tamanho de partícula médio do D₉₀ de foi de 8,59 µm, se estima que este aumento foi entorno de três vezes e meia. Os testes químicos revelaram que a extração térmica em reatores a plasma melhoram significativamente os níveis de C, N, H e S quando comparados ao processo de extração térmica em forno convencional. A redução dos níveis de carbono residual, resultaram em diminuição do carboneto de cromo nas amostras, provocando uma menor corrosão. As amostras sinterizadas a 1200 °C a plasma apresentaram os melhores resultados de corrosão.

Palavras-chave: Moldagem por injeção de pós-metálicos, aço inoxidável 316L, matéria prima injetável, extração do ligante.

Abstract

The powder injection molding (PIM) was used in this research, with objective to manufacture micro component, for application in biopsy forceps being developed injectable mixtures. It was used the powder stainless steel AISI 316L alloy, material biocompatible, to obtain the micro components. Through tests was determining the amount optimal volume in 39 % for the organic fraction of the four formulations of injectable mixtures produced in this research. The structural polymers used were PP, LLDPE, HDPE and PMMA. The paraffin was used as auxiliary material flow, the surfactant agent employed that was stearic acid. The development of chemical debinding and the thermal extraction for binder system, was used the conventional furnace and in a plasma reactor were tested also be employed for these tests sintering temperature 1200 °C, 1250 °C and 1300 °C. Chemical extraction was performed with hexane achieving 2.41 % by extracted mass of sample material, after six hours in a heated system between 60 °C and 70 °C and a vacuum atmosphere. The samples were tested analysis by chemical, physical, mechanical and electrochemical. If it obtained the best results in terms of densification of 7.05g/cm³ for plasma samples extracted and sintering at 1300 °C in vacuum tube furnace. This means densification of 88.96 % compared to the density of commercial material whose density is 7.93 g/cm³. The microhardness found in the samples sintered at 1300°C in a conventional furnace obtained 208HV microhardness showing larger than the commercial 165HV. Found that the HRB hardness of 55 in the samples processed at 1300 °C, due to the presence of pores in sintered parts. In the extruded components were measured hardness of 88HRB which was higher than the results of the sintered samples. The metallographic analysis showing a grain size ranging between 30 and 50µm, compared to the average particle size D₉₀ was 8,59 microns is estimated that this increase was around three and half times. The chemical tests revealed that the thermal plasma extraction reactor significantly improve the levels of C, N, H and S compared to the process heat extraction in a conventional furnace. The residual carbon levels significantly improved, which helps to avoid the formation of chromium carbides, which aumnetou corrosion resistance. The best results in terms of corrosion were found for the samples sintered at 1200 °C the plasma.

Keywords : injection molding metal powders, 316L stainless steel feedstock injection, extraction of the binder.

1 INTRODUÇÃO

A produção de peças de pequenas dimensões para áreas médicas é um mercado em expansão e os fabricantes necessitam, obrigatoriamente, atender a uma série de normativas. Peças de alta complexidade necessitam de alto padrão de qualidade, devendo atender as normas técnicas, específicas para seu uso, em termos de características mecânicas e físicas, previstas. Com o crescimento da demanda, há necessidade da redução do custo nas produções o que faz com que os fabricantes busquem novas tecnologias de fabricação para, assim, aumentar a competitividade e destaque neste mercado (1).

A metalurgia do pó, mais especificamente a moldagem de metais por injeção (MMI), atualmente, vem sendo estudada e aplicada na fabricação de micro componentes da área médica. Mantendo os padrões exigidos pelas normas técnicas e proporcionando uma alternativa interessante para a fabricação destes artigos (2).

O processo de obtenção de peças via metalurgia do pó (MP) é altamente empregado quando se necessita que haja repetibilidade de componentes. A MMI é um método de conformação que propicia grande estabilidade e sendo altamente empregada para obtenção de micro componentes, cuja suas especificações exijam precisão dimensional e alta complexidade geométrica. Estes dois fatores (precisão dimensional e alta complexidade) propiciam que o processo se torne barato se comparado a outros meios de fabricação (3).

A adequação de uma carga injetável com as características desejadas, combinada com uma grande produtividade e custo viável requer um estudo detalhado das características reológicas, térmicas e mecânicas para se adaptar uma carga ao processo, porém, quando essa é processada nem sempre ela se mostra apropriada a moldagem sendo necessário revisar os parâmetros de processamento ou formulação ou ainda o meio de mistura e demais fatores envolvidos na obtenção do produto, para isso se devem fazer testes repetidos de materiais com composições diferentes (4).

O presente trabalho, que tem como objetivo principal o desenvolvimento e caracterização de cargas injetáveis aplicados na obtenção de micro componentes empregados em pinças de biópsia para endoscopia flexível (Figura 1), através do processo de injeção de pós metálicos, faz parte de um projeto de pesquisa financiado pela FAPERGS. Como objetivos secundários propõem-se a caracterização dos componentes injetados em termos mecânicos, químicos e físicos, bem como, os mecanismos de remoção da fração orgânica da carga injetável, sinterização e corrosão. O desenvolvimento da tecnologia de fabricação deste

modelo de pinça de biópsia através da moldagem de pós por injeção (MPI), terá impacto no cenário nacional, visto que ainda não é produzida, sendo, atualmente, importada e trazendo um alto custo para o mercado nacional. Assim, a nacionalização desta tecnologia poderá acarretar em uma redução de gastos, bem como, geração de empregos e a possibilidade de exportar esta metodologia de fabricação, o que trará um diferencial no processo de obtenção deste produto. Já que atualmente o principal meio de obtenção é a partir da usinagem completa dos componentes. Desta forma, o processo de moldagem de pós por injeção proporcionará a redução de etapas de usinagem das pinças de biópsias.

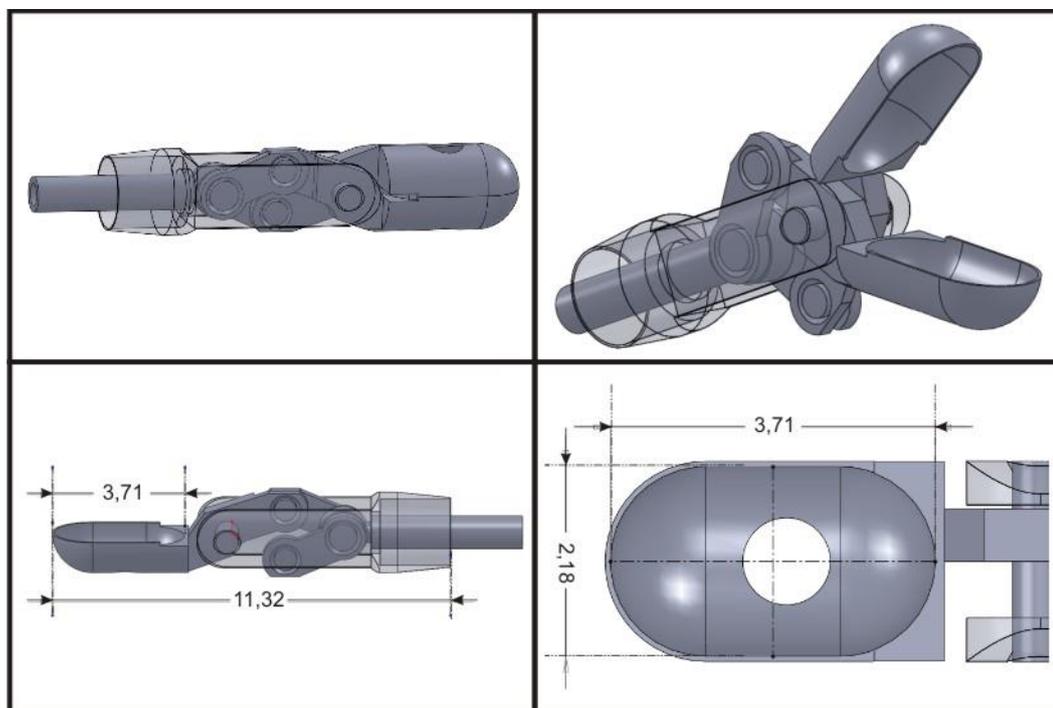


Figura 1 -Vistas dos micro componentes montados da pinça de biópsia.

O presente trabalho foi organizado em um diagrama de blocos que pode ser visualizado na Figura 2 .

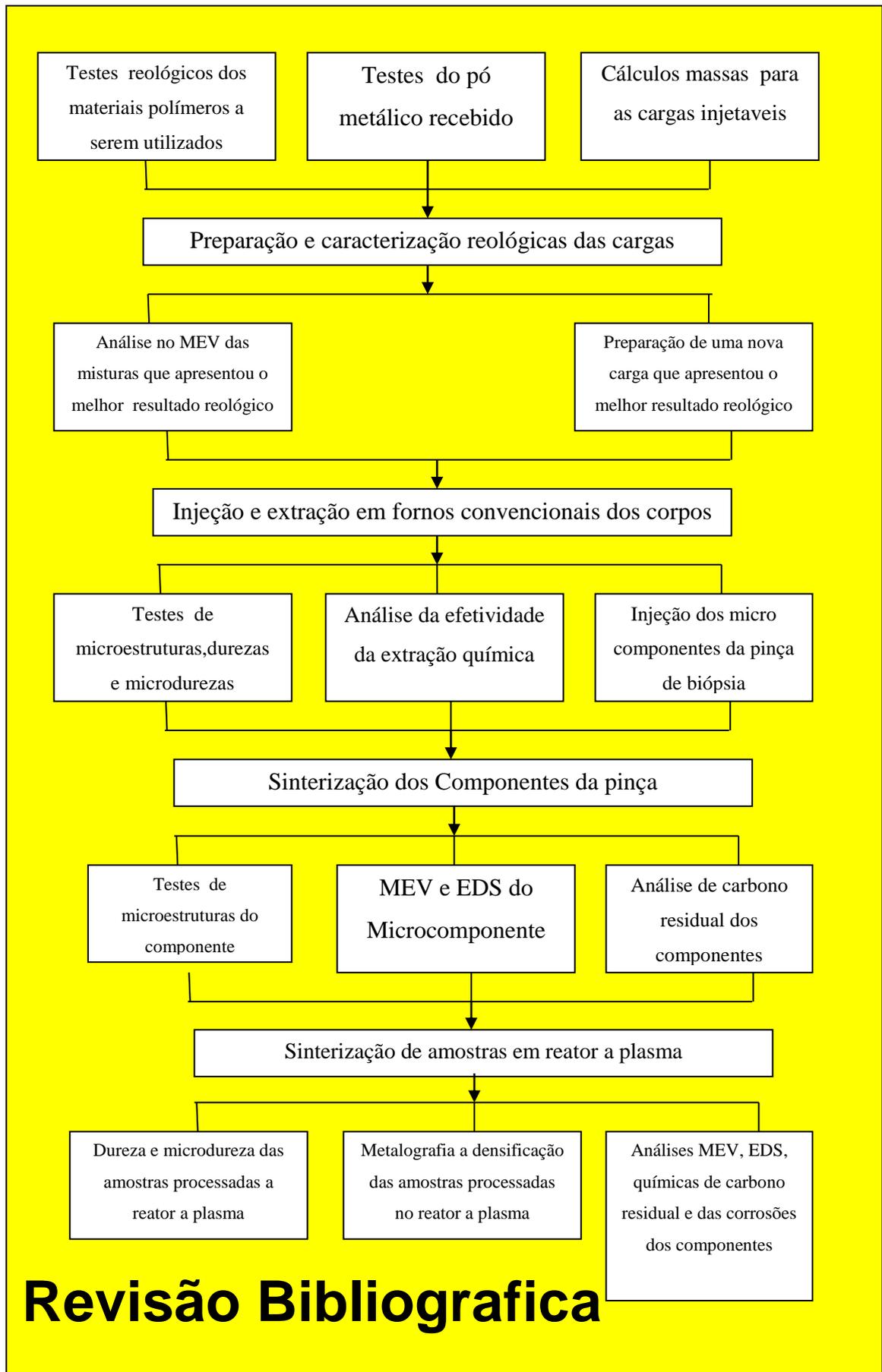


Figura 2 -Diagrama de blocos do trabalho realizado.

2 REVISÃO BIBLIOGRAFICA

Visando a compreensão dos conceitos aqui apresentados, neste capítulo serão descritos os fundamentos teóricos do processo de moldagem de pós por injeção e as técnicas utilizadas para a realização deste trabalho, retiradas das revisões de literaturas.

2.1 CONJUNTURA ATUAL

Segundo Murray K. da Sandvik Osprey Ltd, a utilização de moldagem de pós por injeção (MPI), que engloba moldagem de metais por injeção (MMI) e a moldagem de cerâmica por injeção (MCI) é uma tecnologia industrialmente importante, pois se estima que esse mercado produtivo movimente mundialmente mais de US\$ 1,5 bilhões, deste total, os componentes produzidos por MPI representam cerca de 90% do mercado. (2)

O mercado de produtores vem crescendo a cada ano. Em 2010 o crescimento anual mundial ficou entre 10 a 20%, com cerca de 400 produtores de peças espalhados pelo mundo, enquanto outros processos de conformação, como forjamento, laminação, extrusão, estampagem vêm apresentando retrocessos. Segundo dados recentes, a Ásia é o maior mercado produtor de peças a partir da MPI, seguida pela Europa e América do Norte. A Figura 3 mostra como estão divididos os mercados mundiais, onde observa-se que as diferenças nos mercados MMI por região são bastante distintas. A Ásia é dominada por TI e eletrônica, América do Norte pelos médicos, ortodônticos e aplicações de armas de fogo e na Europa por produtos automotivos e de consumo, os dados para a Europa e América do Norte são referentes ao ano de 2010 e os dados da Ásia são do ano de 2008 (2).

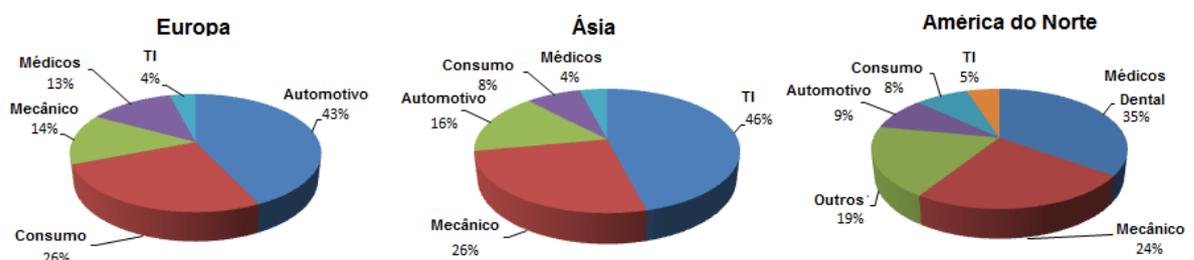


Figura 3 -Uma divisão dos mercados mundiais para aplicações MIM.

Fonte: Keith Murray, 2010. (2)

O mercado de injeção de micro peças metálicas, que compreende componentes que tem no mínimo uma dimensão abaixo de 1mm, demonstra um crescimento expressivo nos últimos 15 anos, mais especificamente, este nicho de negócios vem se voltando a injeção de materiais biomédicos/biocompatíveis. O aço inoxidável AISI 316L é largamente empregado em aplicações que exigem biocompatibilidade, pois esta liga possui boas características mecânicas e excelentes propriedades de resistência à corrosão (5; 6).

Os procedimentos médicos minimamente invasivos, aonde o tempo de recuperação é menor, têm ganhado maior popularidade nos últimos anos. A busca por novos materiais e processos para a obtenção dos equipamentos utilizados nesses procedimentos representam a maior dificuldade para seu crescimento. Esses procedimentos empregam dispositivos e peças metálicas sofisticadas e miniaturizadas, tais como as pinças para biópsias, esquematizada nas Figura 4a e 4b. A tendência tecnológica é o aumento da complexidade e a redução de dimensões, assim como melhoria da funcionalidade.

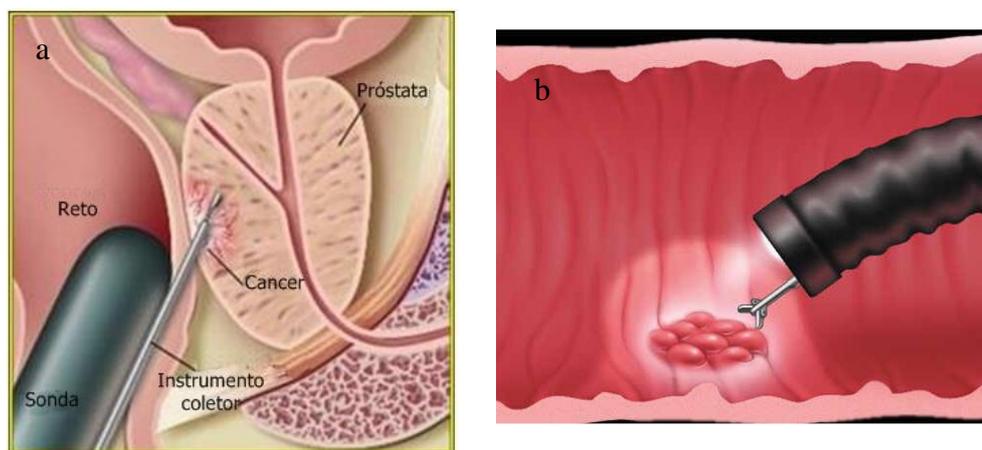


Figura 4a. e 4b. – Representação da utilização de pinças em biópsia.

Fonte :NEO e Saca, 2013: (7; 8)

Apesar da vasta gama de opções disponíveis em relação aos processos de fabricação, limitações significantes permanecem sem solução, principalmente no que diz respeito aos custos de fabricação e volume de produção. Então, novas tecnologias de produção significam um impacto significativo para a prática dos procedimentos médicos minimamente invasivos. A Figura 5 demonstra pinças de biópsias em uso sendo empregada em uma das suas técnicas mais utilizadas (9).

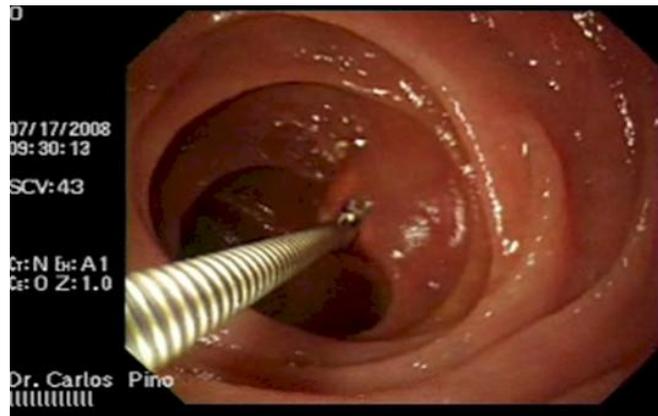


Figura 5 - Procedimento Cirúrgico com emprego de uma Pinça de biópsia

Fonte: Colina, 2009 (10).

2.2 ESTADO DA ARTE

O processo de produção por MPI se inicia com a escolha correta do pó metálico que deve possuir as características necessárias a fabricação da peça desejada e, também, o material correspondente a fração orgânica (polímeros) deve possuir as corretas especificações que devem ser cuidadosamente misturados até a homogeneização dos componentes. Posteriormente, a mistura deve ser levada a máquina para que esta passe a uma forma de granulados e assim posso ir para uma máquina injetora a onde será moldada (injetada) no formato desejado. O componente nesta etapa não possui as propriedades e dimensões desejadas, sendo necessário que a fração orgânica (comumente chamado de ligante e veículo) seja removida, para que se possa realizar a sinterização de forma adequada, assim o componente ganhara suas propriedades e dimensões finais (11; 12). A Figura 6 ilustra o roteiro da moldagem de pós por injeção (6).

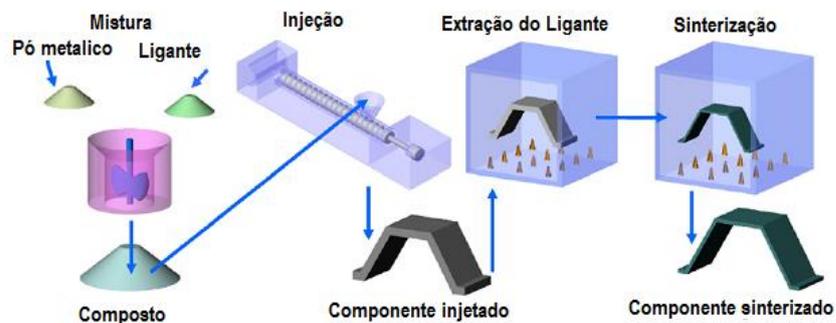


Figura 6 - Ilustração do o roteiro da moldagem de pós por injeção.

Fonte : C. QUINARD (2009) (6).

Quando se deseja obter peças de pequenas dimensões abaixo de 1mm e alta complexidade o processo de micro moldagem de pós por injeção (μ MPI) torna-se o mais indicado para se realizar a manufatura desses componentes, porém, essa tecnologia exige uma série de cuidados provenientes dos inúmeros problemas técnicos e operacionais em cada etapa. Pode-se citar, por exemplo, a dificuldade de se obter o completo preenchimento de cavidades com paredes finas pela massa injetável e a extração da peça recém injetada (verde), que apresenta elevada fragilidade após a etapa de injeção (5; 6).

O tamanho das partículas tem grande relevância, pois a utilização de pós metálicos granulometricamente pequenos é essencial para que o material tenha um bom fluxo na etapa de injeção, proporcionando um adequado preenchimento de moldados de pequenas dimensões e alta complexidade (13).

A Figura 7 apresenta alguns dos componentes que atualmente vem sendo produzidos por esta técnica de manufatura, como pode ser observados todos se caracterizando pela complexidade de formas e/ou pequenas dimensões exigido assim que o processo garanta um alto grau de precisão.



Figura 7- Peças sinterizadas obtidas pelo processo de MPI.

Fonte: Cortesia Steelinject-Lupatech, (2010).

2.2.1 MISTURA INJETÁVEL

A mistura injetável, chamada, também de massa de injeção ou carga injetável, é a consequência da combinação das propriedades do pó (fração inorgânica) com as do sistema polimérico (fração polimérica) adicionado a um ligante (surfactante) e da proporção entre esses três componentes de forma homogênea. Além dos fatores já citados, o método de

mistura, a forma e tamanho dos grãos são fatores que contribuem diretamente para o processamento e o comportamento da mistura. (14)

A morfologia da mistura injetável proporcionando um fluxo de alimentação adequado através do funil para o canhão da máquina injetora e subseqüentes cuidados durante o processamento para obtenção dos componentes resultaram nas características químicas, físicas, microestruturais e dimensionais desejadas na peça, bem como, a produtividade do processo (12; 15). Este fator torna a análise e caracterização das propriedades da carga injetável, uma etapa de grande importância para a aquisição de peças isentas de defeitos e que apresentem elevado desempenho mecânico.

2.2.1.1 Fração Orgânica

A fração polimérica é responsável por conduzir o pó (fração inorgânica) até a cavidade a ser moldada; como função secundária, manter estas as partículas encapsuladas com uma dispersão de forma homogênea desejada até o início da sinterização (16). Comumente, empregam-se sistemas com multicomponentes e diferentes temperaturas de fusão e decomposição, que permite a remoção seletiva (11; 16). Pode-se dividir a fração ligante em três partes distintas: Um polímero estrutural, onde se utiliza normalmente um material termoplástico. Ainda, pode haver ou não um segundo hidrocarboneto, chamado de auxiliar ou fundente, este material tem como objetivo baixar o ponto de fusão, auxiliando o fluxo e também, lubrificar a mistura, sendo normalmente, uma cera. Existe ainda um terceiro agente de grande importância que é o surfactante, responsável por gerar uma ponte entre as moléculas polares orgânicas e as apolares inorgânicas (17; 18).

2.2.1.1.1 Polímeros Estruturais

Nos polímeros estruturais são desejadas cadeias moleculares mais curtas, pois estas fazem com que haja menores viscosidades, o que facilita o processamento e o preenchimento da cavidade, posteriormente este faz com que os tempos extração se tornem menores (4). O polímero estrutural deve facilitar o fluxo na injetora tendo uma boa resposta a taxa de cisalhamento imposta pela rosca. Este material deve possuir como propriedade uma

boa molhabilidade, quanto mais elevada está característica, melhor será à incorporação das partículas da fração inorgânica pela fração orgânica melhorando o efeito de capilaridade e facilitando a extração e expansão térmica; este efeito se assemelha a necessidade de utilização de cadeias pequenas fazendo com que não ocorram grandes mudanças de volume durante a fusão, estes fatores importantes para a manutenção da integridade dos componentes (19).

O polímero termoplástico tem a função de dar resistência mecânica à peça verde e manter a integridade dimensional da mesma durante as etapas de extração química e térmica do sistema ligante (16). Os materiais poliméricos termoplásticos são resultantes da repetição de uma unidade monomérica chamada meros formando uma macromolécula, que ocorre inúmeras vezes formando cadeias gigantes baseadas em carbono, sendo na maioria, um único monômero formador do polímero (20). Os termoplásticos são polímeros formados por cadeias de hidrocarbonetos com ligações covalentes, normalmente compostas por uma estrutura principal contendo hidrogênio e carbono. Têm como principais características de modo geral: flexibilidade de baixo ponto de fluência, baixas temperaturas de transição vítrea (T_g), reciclabilidade (21).

Os termoplásticos têm como família as poliolefinas e os polímeros de origem parafínicos. Estes apresentam ligações covalentes e interações de van der Waals fracas entre as suas cadeias. Conforme o peso molecular aumenta, existe também a elevação da temperatura de fusão destes compostos (22; 23).

2.2.1.1.2 Polímeros auxiliares

Os polímeros auxiliares são ceras frequentemente empregadas em misturas injetáveis. Esses materiais compreendem os parafínicos e as ceras, por exemplo, as de abelhas e carnaúba, além, do PEG (polietileno glicol) (24). Os polímeros auxiliares se caracterizam por seu baixo peso molecular e tem a função principal de facilitar o processo de mistura, pois atuam alterando a molhabilidade da interface entre a partícula metálica e o termoplástico. Por se tratar de um material de alta volatilidade, este facilita a mistura no processamento e na extração da fração orgânica. Além disso, contribui para a redução da temperatura de fusão da mistura como um todo (25).

Os polímeros auxiliares, quando empregados, trazem algumas vantagens, pois durante sua decomposição na fase de extração, não liberam gases tóxicos e odores desagradáveis, diminuindo os problemas ambientais (26).

2.2.1.1.3 Surfactantes

Os surfactantes são responsáveis por promover a interação das moléculas polares com as apolares, por analogia, pode-se dizer que existe uma ponte formada entre a fração orgânica e inorgânica, demonstrada esquematicamente na Figura 8 (27). Este elemento, portanto, ajudará no encapsulamento onde o surfactante cria uma monocamada de partícula de pó metálico (d_1) e esta cria uma ligação com a molécula polar (d_2) (28; 29).

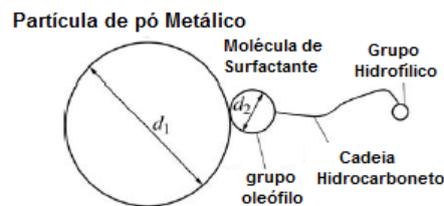


Figura 8- Modelo de Encapsulamento.

Fonte : LI Yi-min Trans, Nonferrous Met. Soc. China (2007) (30)

O ácido esteárico (SA) é um material largamente empregado em misturas injetáveis, por ser um material de baixo custo e externamente estável em seu processamento. A Figura 9.A demonstra que a tensão de escoamento para este material é extremamente baixa comparada ao ácido oleico (OA) e ao ácido 12-Hidroxiesteárico (HSA), bem como, a viscosidade demonstrada na Figura 9.B, o que o torna um ótimo material para a moldagem de pós por injeção (30).

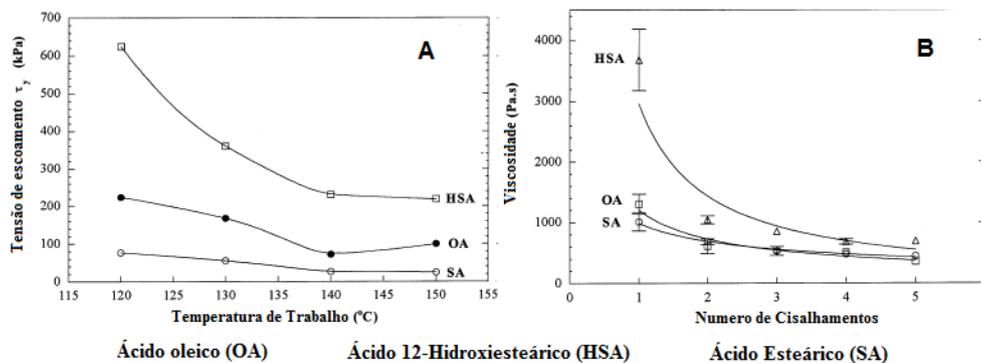


Figura 9- Comparativo de surfactantes (Figura 9.A : tensão de escoamento dos surfactantes; Figura 9.B: viscosidade dos surfactantes).

Fonte : Wenjea J. Tseng,, 2000 (32)

2.2.1.2 Pós Metálicos empregados em MPI

As partículas de pós metálicos utilizadas em MPI necessitam de apropriada distribuição granulométrica que resulta em uma densidade aparente adequada, bem como somadas a estes fatores, uma área superficial específica propícia ao processamento e homogeneidade de composição química em sua totalidade (12). Para o processo de MPI, costuma-se utilizar pós com tamanho micrométrico com partículas abaixo de 25 μm que resulta em um melhor preenchimento da cavidade e melhor densificação dos componentes (31), (32). O resultado da dispersão e a amplitude de tamanho de partículas metálicas é um fator importante, sendo estes frequentemente citados em trabalhos acadêmicos, sendo o D_{90} o valor relacionado ao diâmetros de corte da curva de distribuição granulométrica acumulada que representa o montante de noventa por cento das partículas estão abaixo deste (32). A correta escolha granulométrica do pó influencia diretamente na fração volumétrica de sólidos, no processo de mistura, na injeção, no tempo para extração do ligante, bem como na sinterização (33).

2.2.1.2.1 Obtenção de pós metálicos

Os pós metálicos são obtidos por diversas técnicas e podem ser classificadas em mecânicos (moagem e atomização) ou químicos (processo carbonila, hidratação-desidratação e eletroquímica). A técnica de obtenção destes pós é um fator que influencia diretamente em sua morfologia e em seu tamanho D_{90} . A técnica mais utilizada é a de atomização, sendo feita por meio de gás pressurizado ou com um jato de água, conforme demonstra a

Figura 10 (12; 35).

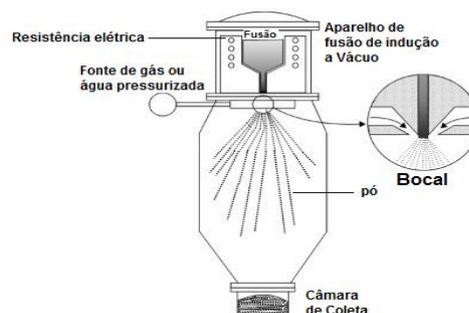


Figura 10 - Esquema sucinto de um atomizador.

Fonte : Wislei R. Osório (2012) (36).

Pavan Suri e colaboradores (37) estudaram os materiais da liga AISI 316L atomizados com gás e jato de água discutindo em seu trabalho a influência da forma, o tamanho das partículas utilizado para ambas formas de atomização se parecem, porém, sua morfologia se distingue, enquanto os atomizados em água proporcionam uma partícula irregular os que passaram pelo processo utilizando como meio de resfriamento o gás proporcionam uma forma de partículas esféricas, como pode ser visualizado na Figura 11 (37).

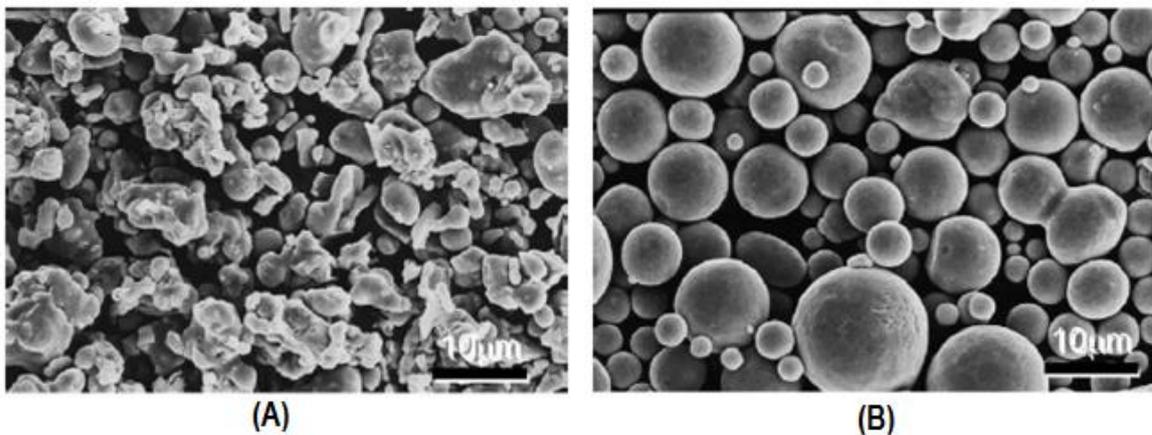


Figura 11- A- Partículas atomizadas a água. B- Partículas atomizadas a gás (MEV).

Fonte: Suri, P. 2005 (37).

Em seus estudos, Suri (2005) analisou dois tipos de partículas e seus compostos, os materiais atomizados a gás estudo em questão proporcionam um volume de carregamento máximo em sua mistura de 65%, enquanto os o material atomizado a jato de água tem como seu volume de carregamento somente de 53%. Na composição de ambos foi utilizado ligante a base do polipropileno (PP), tendo como resultado para o material atomizado a gás uma densidade máxima de 99% depois de sinterizados e uma contração de 14% quando comparada a verde. Na mistura injetável onde o material foi atomizado à água, observou-se uma densidade de 97% e uma contração de 21% em relação à peça verde (37).

Quando estudado, o pico de máximo onde a peça obtém maior contração observa-se resultados diferentes quanto ao formato das partículas para este estudo a geometria da peça foi analisada componentes sinterizados por 1 hora a 1350°C, o material atomizado com gás teve seu pico de densificação na temperatura de 1320 °C. No componente cujas partículas foram atomizadas a água, o ponto de máxima densificação foi a 1000 °C. As temperaturas de sinterização para obter a densidade máxima das amostras variaram em um intervalo entre 1200 °C e 1360 °C. Outra análise que se pode fazer a partir dos dados fornecidos pela pesquisa é que a contração do material não se mostra constante para materiais de partículas

esféricas, enquanto o material de partículas irregulares mostra uma taxa de contração constante (37).

2.2.1.2.2 Morfologia e tamanho de partículas

As partículas de pós metálicos podem se apresentar em diversas formas e tamanhos dependendo do meio de obtenção, conforme Figura 12 (38).



Figura 12 - Diferentes morfologias de pós.

Fonte : Vicente Chiaverini (2001) (38).

As partículas empregadas em MPI geralmente são equiaxiais e arredondadas, pois esta forma proporciona um melhor empacotamento quando compactadas e podem possuir uma grande faixa de densificação, entre 30 e 80 % da densidade teórica, entretanto, tipicamente o valor de amostras a verde é 60% em relação ao material fundido. Já as esferas empacotam entre 60 e 64% (39). Partículas irregulares permitem melhor retenção da forma do componente durante a remoção do ligante, porém, dificultam a injeção e a obtenção de densidades mais altas do corpo sinterizado. Segundo German, (11), um pó ideal deve ter as seguintes características:

- Tamanho de partícula entre 0,5 e 20 μm e com D_{50} entre 4 a 8 μm ;

- Curva de distribuição de tamanho de partícula muito estreita ou muito larga; $Sw = 2$ ou 8 (parâmetro de inclinação da distribuição do tamanho de partícula em torno do tamanho mediano 2 representa uma distribuição estreita, enquanto 8 é larga);
- Densidade batida acima de 50% da teórica;
- Não formar aglomeração;
- Ser formado por partículas equiaxiais, aproximadamente esféricas com uma razão de aspecto levemente maior que a unidade, tipicamente próximo a 1,2;
- Ser formado por partículas densas, livres de vazios internos;
- Apresentar baixos riscos de explosão e toxicidade;
- Apresentar partículas de superfície limpa;
- Não apresentar segregação.

O pesquisador Davies-Dunstan, (2004) ao estudar a influência do tamanho de partícula do pó metálico, investigando as seguintes faixas de tamanho de partícula: $D_{90} = 16\mu\text{m}$ e $22\mu\text{m}$. No material empregado a essa pesquisa foram empregadas um percentual de pós mais grosseiros podendo chegar à $31\mu\text{m}$. O estudo realizado não mostrou diferenças relevantes em relação as ligas comerciais e as desenvolvidas. Para todos as misturas a composição foi de 65% do volume de pó metálico e 35% de ligante (50% de parafina, 40% de polipropileno (PP) e 10% PP de baixa densidade linear). Não se mostraram significativas variações de densidade ou viscosidade da mistura injetável associada ao tamanho das partículas. A Tabela 1 mostra a influência do tamanho de partículas de pó metálico na densidade e viscosidade medida em cada material (40).

Tabela 1 - Relação de densidade x Viscosidade x Tamanho de partícula

<i>Composto</i>	<i>Tamanho de partícula</i> <i>D_{90}</i>	<i>Densidade picométrica</i> <i>(g/cm^3)</i>	<i>Viscosidade média</i> <i>($\text{Pa}\cdot\text{S}$)</i>
Composto comercializado (- 16μm) +Fe e ligante	-16 μm	5,11	251,0
Composto comercializado (- 22μm) +Fe e ligante	-22 μm	5,09	212,9
Composto formulado (-16μm) e ligante	-16 μm	5,33	200,2
Composto formulado (-22μm) e ligante	-22 μm	5,31	175,5

Fonte adaptado: Paul A. Davies and G. R. Dunstan (40).

O tamanho de partículas tem grande influência na sinterização. Foi relatada grande diferença quanto a densificação e porosidade bem como no tamanho do grão diretamente associados à variação do tamanho de partícula. Estes valores podem ser observados na Tabela 2. (40).

Tabela 2- Influência da temperatura de sinterização conforme o tamanho de partícula.

<i>Condição</i>	<i>Temperatura de sinterização (T)</i>	<i>Porosidade (ϕ)(%)</i>	<i>ASTM Tamanho de grão</i>	<i>Tamanho de grão constatado em (µm)</i>
Composto comercializado (-16µm) +Fe	1340°C	1,65	6,3	39,5
Composto comercializado (-22µm) +Fe	1340°C	2,68	6,3	39,5
Composto formulado (-16µm)	1340°C	4,55	5,2	61,5
Composto formulado (-22µm)	1340°C	2,20	5,6	52,2
Composto comercializado (-16µm) +Fe	1360°C	1,80	5,7	51,0
Composto comercializado (-22µm) +Fe	1360°C	2,30	5,5	53,4
Composto formulado (-16µm)	1360°C	2,10	4,9	66,0
Composto formulado (-22µm)	1360°C	0,90	4,5	76,0

Fonte adaptado: Paul A. Davies and G. R. Dunstan (40).

2.2.2 CARACTERIZAÇÃO DA MISTURA INJETÁVEL

As misturas injetáveis devem ser um composto balanceado entre a fração orgânica e inorgânica. A proporção entre pó e o veículo é um fator determinante para o êxito das fases posteriores da moldagem, extração e sinterização. Devendo se caracterizar a carga injetável em testes prévios, para que, assim, se possa estimar qual carga terá melhor resposta nas próximas etapas (41; 42; 43).

2.2.2.1 Proporcionalidade entre pó e ligante

A mistura de injeção necessita ser formulada com um correto balanceamento entre a fração inorgânica e a orgânica. A correta proporção entre os volumes dos pó de o do ligante é um fator determinante para o processamento e moldagem do componente. Existem três condições possíveis de formulações; em misturas onde existe demasiado volume de pó metálico, resulta em viscosidades muito elevadas com dificuldades durante a etapa de injeção e ocorrência de vazios pela falta do ligante que causaram defeitos em etapas posteriores. Em

cargas onde seja empregado o excesso de ligante, tendem a ocasionar a separação na injeção da fração orgânica das partículas metálicas ocasionando uma heterogeneidade durante a densificação na peça. A terceira condição é o carregamento ótimo onde o volume de pó metálico utilizado é ligeiramente menor que o volume crítico, que é a faixa onde ocorre o empacotamento de forma que todos os espaços entre as partículas são preenchidos por uma fina camada do ligante (35,44). Estudos realizados apontam que o volume de pó metálico tem efeito direto na geometria e no dimensional dos componentes injetados durante a fase de extração da fração orgânica da mistura injetável (35). Ainda, mostram que quanto maior e mais complexa a peça, maior é a possibilidade de ocorrência de distorções encontradas no componente final. Os resultados destes estudos estão demonstrados na

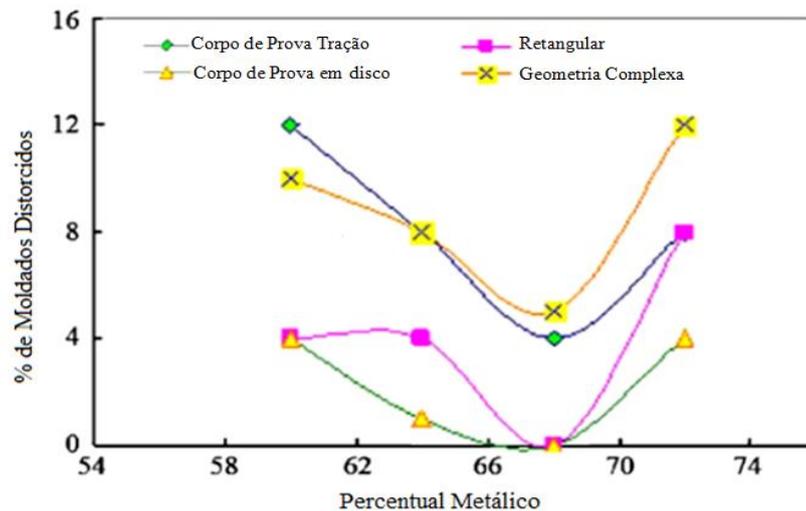


Figura 13. (34)

Figura 13 -Efeito da adição de pó metálico na deformação do componente sinterizado.

Fonte: de Li-Khalil, 2007. (36)

A mistura injetável tem sua capacidade de processamento intimamente ligada ao sistema formado entre a fração orgânica e a carga inorgânica. O ligante formado por polímeros termoplásticos e as ceras terão influência direta na viscosidade, porém, outro fator de forte influência é o volume empregado de pó na relação metálico e sistema ligante polimérico empregado. Os produtos comercialmente encontrados da fração de pó varia entre 50 e 70% do volume (33).

A conformação de misturas injetáveis via MPI requer o controle detalhado de parâmetros (remoção do ligante, atmosfera de sinterização e temperaturas de processamento) para atingir uma uniforme retração volumétrica e microestrutura homogênea, mesmo para componentes de tamanho micrométrico (45). A fim de contornar as dificuldades de

processamento, muitos estudos estão sendo realizados a fim de desenvolver massas injetáveis através de pós metálicos finos (46; 47).

2.2.2.2 Ensaios de reologia de cargas injetáveis

A viscosidade é a propriedade dos fluidos que correspondente ao transporte microscópico de quantidade de movimento por difusão molecular. Ou seja, quanto maior a viscosidade, menor será a velocidade em que o fluido se movimenta. (48; 49) Essa característica é de extrema importância para a moldagem por injeção, pois auxilia na caracterização do comportamento da mistura injetável sendo levada pela rosca da máquina de injeção para o preenchimento do molde. Esse processo envolve elevadas taxas de cisalhamento impostas à mistura injetável (49; 50). O desejável é que cargas injetáveis tenham uma baixa viscosidade para que ocorra preenchimento completo das micro cavidades durante a moldagem por injeção antes da matéria prima ser solidificada (49; 51; 52). É de conhecimento comum que uma alta viscosidade da matéria-prima gere dificuldade de moldagem (53).

É conhecido que fluidos newtonianos não são afetados por tensões de cisalhamento (τ). Independente das condições das taxas de cisalhamento impostas ao material ele manterá constante seu escoamento caso não se altere as demais condições. Os materiais não newtonianos são influenciados pelo cisalhamento, conforme demonstra a Figura 14, que compara as respostas dos materiais newtonianos e não newtonianos (54).

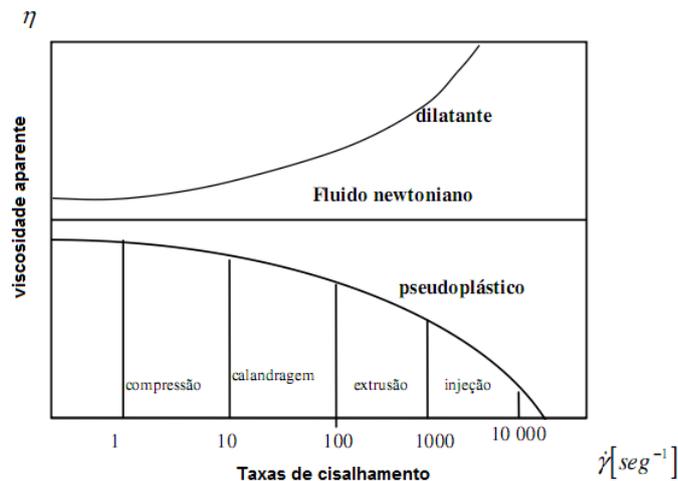


Figura 14 - Comportamento da viscosidade de materiais em função da taxa de cisalhamento normalmente encontrada em processos convencionais.

Fonte: Resende, 2001. (54)

Materiais que quando cisalhados aumentam sua viscosidade (η) recebem o nome de dilatantes, pois o fluxo do material é prejudicado, dificultando seu processamento em processos cisalhantes. O ideal é que com o crescimento da taxa de cisalhamento, a viscosidade do material diminua, melhorando assim o fluxo, facilitando o processamento e se tornando menos dependente da temperatura para seu escoamento, materiais com essa característica são classificados como pseudoplástico (48; 55).

Pesquisas ao longo dos anos produziram inúmeros modelos matemáticos a fim de descrever o comportamento de fluxo de fluidos pseudoplásticos (48). Atualmente o modelo matemático que melhor descreve a viscosidade aparente (η) cuja unidade é (Pa.S) foi proposto por Carreau–Yasuda. Este modelo (equação 1) que descreve o comportamento de um fluido não-newtoniano sob determinada taxa de cisalhamento, empregado como base para *softwares* de equipamentos utilizados em reologia capilar.

$$\eta = \eta_{\infty} + (\eta_0 - \eta_{\infty})[1 + (\lambda' \dot{\gamma})^a]^{(n-1)/a}$$

Equação 1

Onde:

η_{∞} é a viscosidade em uma tensão de cisalhamento tendendo ao infinito (Pa.S), η_0 é a viscosidade quando a taxa de cisalhamento é zero (Pa.S), λ é o coeficiente de mudança de fase adimensional, $\dot{\gamma}$ é a taxa de cisalhamento (S^{-1}), a é um parâmetro adimensional de Yasuda que descreve a transição entre o primeiro planalto e n é o coeficiente de tensão sendo este adimensional. A equação 1 descreve a viscosidade de uma mistura injetável em relação à temperatura e à taxa de cisalhamento.

A Figura 15 demonstra esquematicamente um reômetro capilar, este equipamento é utilizado para medir o fluxo de um material polimérico em estado fundido, que devera escorrer por um orifício de diâmetro conhecido e padronizado. Neste ensaio, a temperatura de um barril é mantida homogênea e constante, durante o processo, a pressão e a velocidade de escoamento que estão diretamente ligadas, pois quanto maior a pressão empregada no pistão, maior será a velocidade de escoamento (55).

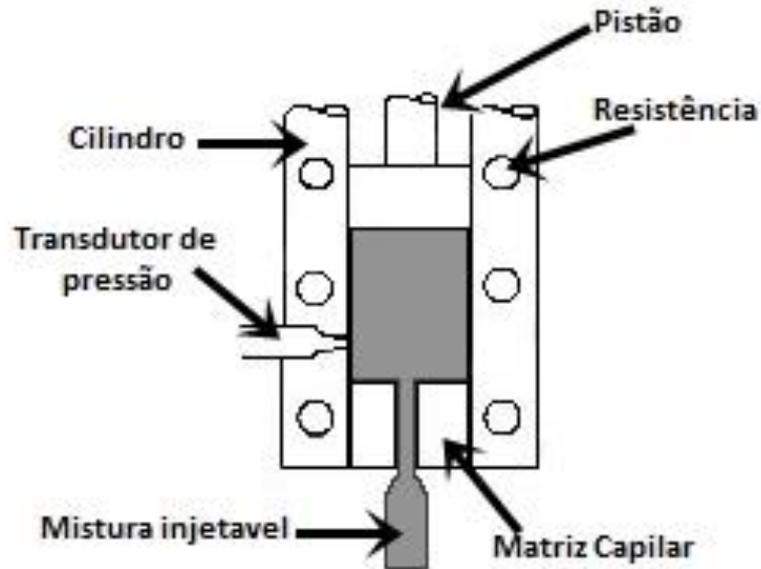


Figura 15- Esquema de um Reômetro Capilar
 Fonte : Wei-Wen Yang, 2002 (55).

Outra forma de se avaliar a viscosidade de massas injetáveis é através do comportamento do torque necessário para realizar a mistura entre o pó metálico e o sistema ligante em um reômetro de torque. Já foi comprovado, que cada mistura terá uma influência sobre o torque, causando aumento pronunciado na viscosidade, fato provocado pela homogeneização da mistura. (56)

O reômetro de torque foi criado a fim de medir as propriedades reológicas de polímeros, porém, esse equipamento gera uma incerteza quanto a seus resultados pela sua difícil análise dos dados e seus resultados. É possível extrair da curva de torque indicações qualitativas da viscosidade do fundido, bem como a dependência da viscosidade em relação a temperatura, entretanto, degradações podem ser obtidas, mas estas são de difícil interpretação e conversão em unidade reológicas absolutas. (57)

2.2.2.3 Propriedades das misturas injetáveis

Existem algumas características de vital importância para o processamento da massa injetável durante o processamento. É necessário que o material tenha baixa viscosidade para o preenchimento completo do molde, deve ainda apresentar alta resistência a verde, aliado com uma retenção homogênea da forma e baixo coeficiente de contração durante a extração do sistema ligante e sinterização. A pesquisa realizada por Quinard em 2011 (58) onde foram formuladas três misturas distintas através de um reômetro de torque e os dados

foram coletados e analisados. A Figura 16.A traz o gráfico que contém curva de torque (M) por tempo (t) das três formulações, analisando estas se pode verificar que a curva da formulação 2 apresenta melhor viscosidade (η) com o aumento da taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) de uma mistura injetável preparada a partir de pó metálico do aço AISI 316 L, isso se constata na Figura 16.B onde o material foi testado em um equipamento de reologia capilar (58).

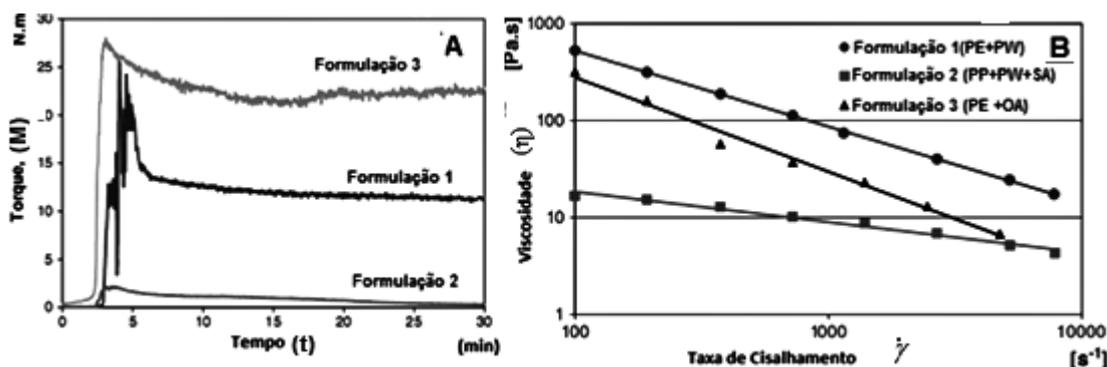


Figura 16- (A) - Variação do toque em função do tempo de mistura; (B) Influência da taxa de cisalhamento na viscosidade aparente de uma mistura.

Fonte: Quinard, C. 2010 (58)

De acordo com os valores observados, conclui-se que a formulação 2 é a mais adequada para a moldagem por injeção, devido a menor viscosidade apresentada, esses dados resultantes da pesquisa de Quinard em 2011 (58), evidenciam a influência do tipo de sistema ligante na viscosidade de uma mistura injetável. Ainda se pode constatar que todas as amostras alcançaram a homogeneização, fato esse comprovado pelo diagrama de torque de Bousmina, M. 1998, visualizado na Figura 17, tendo esse fenômeno ainda sido relatado no trabalho de Bueno, (2009).

Os materiais quando processados em um reômetro de torque apresentam uma mistura resultante, que tem um histórico termomecânico, conforme se pode notar na Figura 17. Se for analisado a curva de mistura em um reômetro de torque se verá que ocorrem picos de torque, devido a introdução dos materiais na câmara de mistura, esse fato se deve a resistência imposta a rotação dos rotores pelo polímero, assim, proporcionando um aumento de torque (M). Após um determinado período o material irá entrar em equilíbrio, se existir um decaimento pode significar a degradação do material polimérico (59; 60; 61).

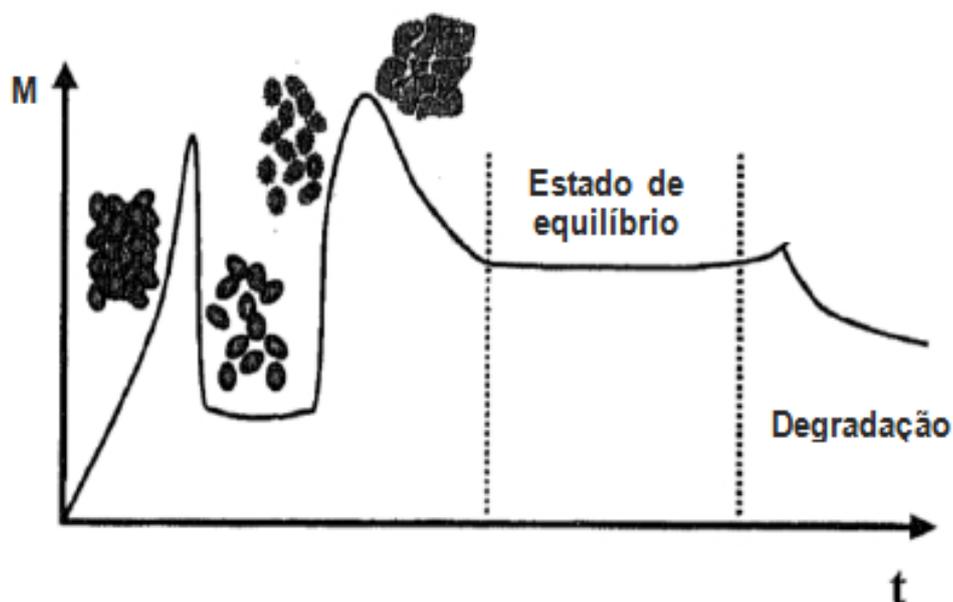


Figura 17- Diagrama de torque (M) versus tempo (t) para mistura em um reômetro de torque.
 Fonte: Viviane Lütz Bueno,(2009); Bousmina, M. 1998 (59; 60);

No estudo Quinard em 2011 (58) pode-se verificar no ensaio do reômetro capilar que todas as composições apresentaram queda na viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento aplicada, ou seja, comportamento pseudoplástico. A composição dos sistemas ligantes que formam as misturas injetáveis avaliadas é mostrada na Tabela 3:

Tabela 3 - Formulações dos diferentes sistemas ligantes (% vol.)

Formulação	Polipropileno (PP) (%)	Polietileno (PE)	Cera de Parafina	Ácido Esteárico
1	0	40	0	60
2	40	0	55	5
3	94	0	0	0

Fonte: Quinard, 2011 (58).

A mistura é extremamente importante para a etapa de moldagem de pós por injeção, pois ao ser transportada ao longo do fuso da máquina injetora, o material estará sujeito a altas pressões e elevadas taxas de cisalhamento, conforme for passando no comprimento da rosca. A variação no comportamento de fluxo é uma característica dos materiais pseudoplásticos, se faz um fator crucial na efetividade do preenchimento do molde pela mistura injetável devendo esse fator ser observado e buscado para os durante as formulações (6).

2.2.2.4 Volume Crítico de Pó Metálico

É fato que cada fração orgânica apresentará uma determinada resposta a introdução do volume de pós metálicos. (33) Em pesquisa realizada por Supati (56) fora realizado em um reômetro de torque carregamentos diferentes de pós para verificar a resposta do equipamento a estas formulações. A Figura 18 mostra a influência do percentual de pó metálico no torque necessário para realizar a mistura (56).

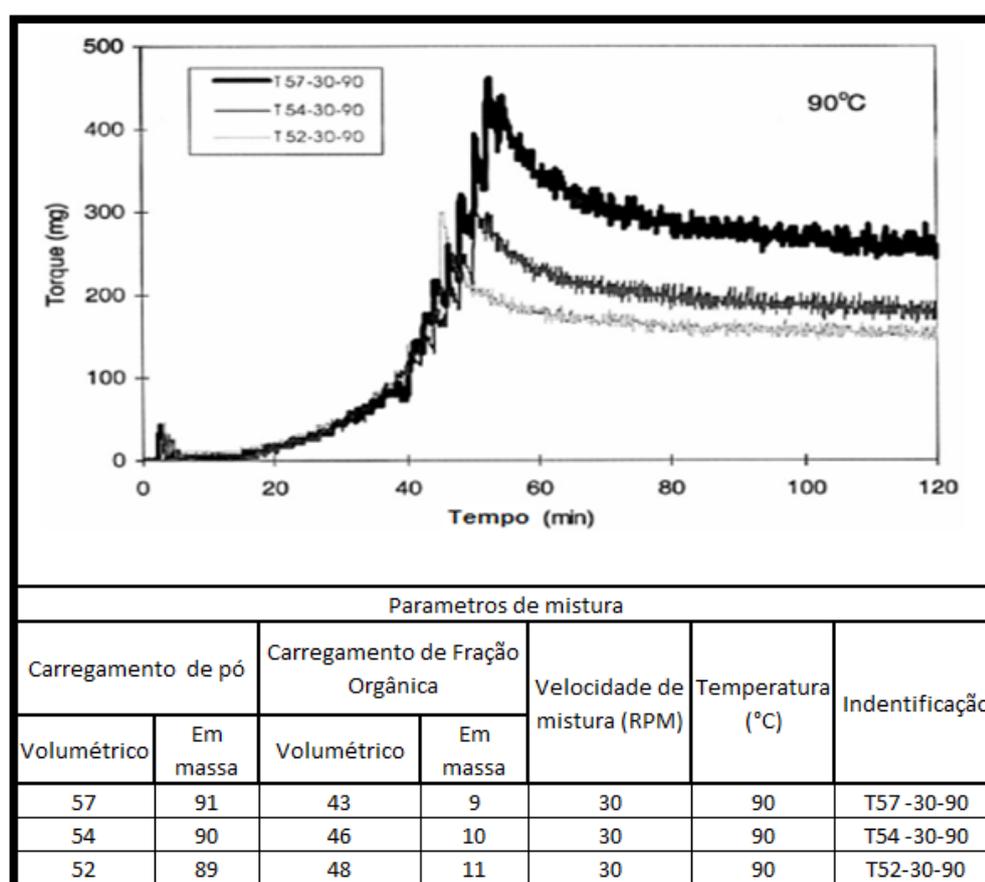


Figura 18- Comportamento do torque em função do tempo de uma mistura contendo diferentes percentuais metálicos.

Fonte: Supati,2000 (56)

Em diversos trabalhos, também, já foram analisadas as quantidades críticas de pós. A Figura 19.B mostra como é a reposta do torque em uma mistura com diferentes quantidades de pó metálico inseridos na câmara de mistura. São observados três estágios distintos, correspondentes ao aumento do teor volumétrico das partículas metálicas em uma mistura injetável (50; 33; 24).

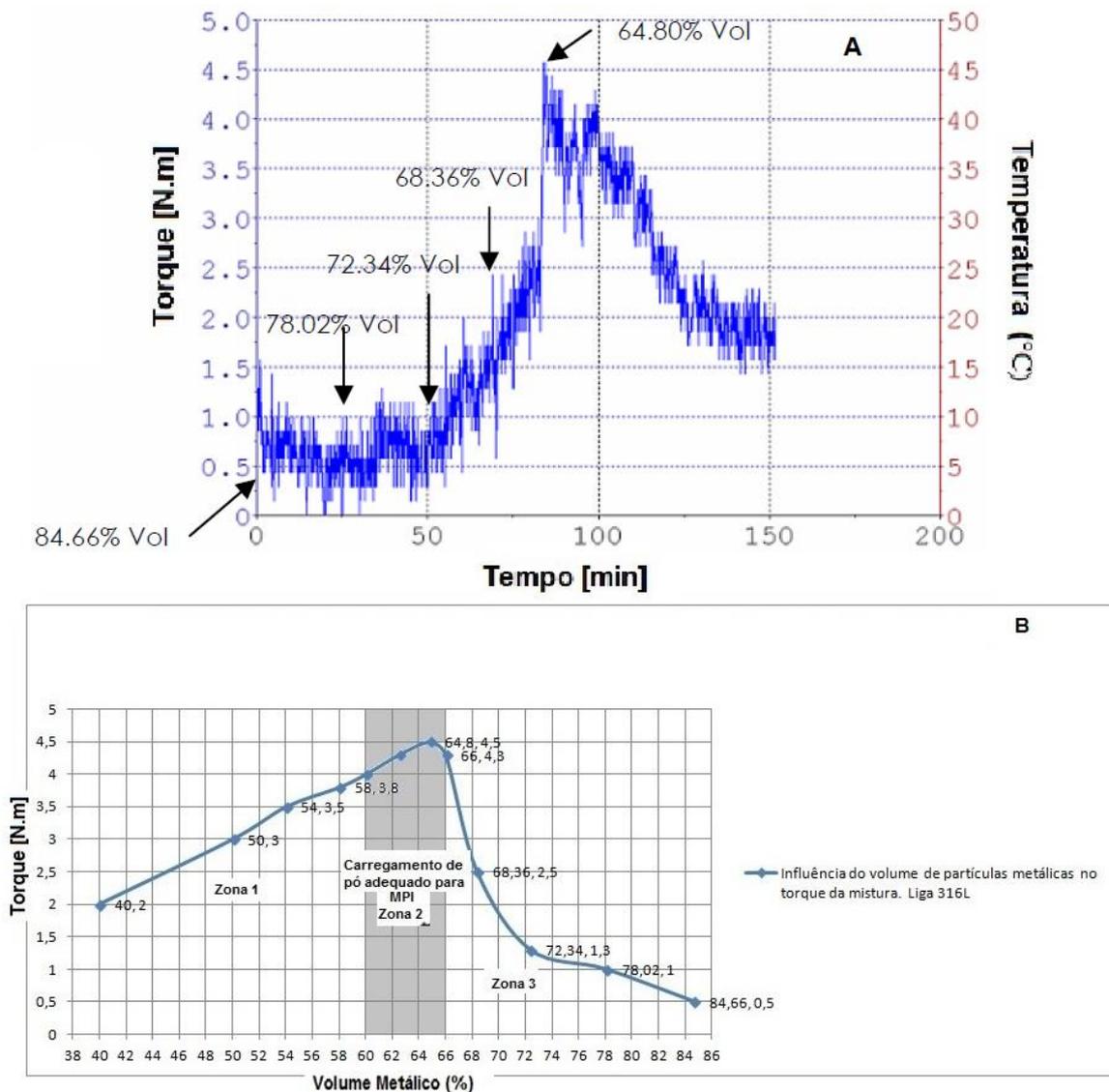


Figura 19 - Influência do volume de partículas metálicas no torque da mistura. Liga 316L de tamanho de partícula (d_{50}) = 3.4 μm .
Fonte: Ibrahim,2009 (50).

O pesquisador Ibrahim (2009) em seu trabalho dividiu o carregamento de pó em três estágios, iniciando com um carregamento de pó alto (84,66% de volume de pó metálico) com adições periódicas de tempo da quantidade de polímero na câmara. A Figura 19.A, demonstra a resposta do torque do material utilizado foi o polietilenoglicol (PEG).

Analisando a curva de torque por tempo Figura 19.A podemos notar claramente a presença de três períodos distintos. O primeiro estágio o torque se mantém baixo, pois neste momento existe uma quantidade de pó elevada em relação a quantidade de polímero o que não causa uma resistência a rotação do rotor.

Em um segundo momento existe um crescimento do torque pois a junção de fração orgânica e inorgânica faz com que haja resistência ao giro do rotor fazendo com que haja uma elevação do torque até o momento máximo a onda chamamos de carregamento

crítico que é o momento a onde existe o maior preenchimento e envolvimento das partículas metálicas pela fração orgânica o estudo demonstrou que a proporcionalidade de fração inorgânica para o ligante utilizado era de 64,8% a 35,2% respectivamente estes valores são em volumes.

O terceiro estágio quando se permeasse a adicionar polímero após o volume crítico apresenta uma queda gradual do torque de mistura pois este estágio existe um maior percentual de polímero que não impõem uma resistência tão elevada ao rotores (51). A mistura resultante do terceiro estágio não poderia ser utilizada na injeção devido à excessiva viscosidade. Este ensaio, realizado em reômetro de torque, permite determinar o volume crítico de pó metálico a ser utilizado na mistura, sendo que neste caso situa-se entre 64 e 66%. Geralmente o valor utilizado é de 2 a 5% abaixo do valor crítico encontrado (50).

2.2.3 MICRO MOLDAGEM DE PÓS POR INJEÇÃO (μ MPI)

A termo micro moldagem por injeção (μ MPI) é empregado em moldagem de pequenas peças, com dimensões da ordem de milímetros e detalhes dimensionais como paredes e orifícios da ordem de micrometros (62). A Figura 20 exemplifica a ordem de grandeza de algumas peças fabricadas via micromoldagem por injeção.



Figura 20 - Peças miniaturizadas fabricadas via micromoldagem por injeção.
Fonte: Clare Goldsberry,2012 (63).

A necessidade de obtenção de micro componentes metálicos, cujas dimensões estão próximas de 1mm, utilizados em instrumentos médicos, sensores e micromáquinas, nos últimos anos, cresceu rapidamente. As aplicações destes componentes para área médica e dentária é uma realidade, e ocupa uma fatia concebível desse mercado com possibilidade de grande crescimento. Atualmente, são empregados várias técnicas na produção de micro componentes metálicos, podendo citar: micro usinagem, usinagem por eletro micro descarga

(μ EDM), feixe de íons focalizado (FIB) e litografia. Todos os processos aqui citados são extremamente onerosos, devido aos recursos que demandam ou pelo tempo necessário devido à natureza da fabricação individual das peças (64). A micro moldagem de pós por injeção (μ MPI) comparada as tecnologias citadas anteriormente, apresenta grandes vantagens e um processo, que quando empregado em grandes demandas somada a complexidade das peças torna o custo por componente baixo, por possibilitar alta produtividade. Na América do Norte a μ MPI é largamente empregada no setor de materiais biomédicos sendo responsável pela maior fatia do mercado consumidor e pelo maior investimento em pesquisa. Globalmente, o mercado biomédico vem pesquisando novas técnicas de fabricação nessa área (2; 63; 64).

Segundo Quinard 2011(58), existem alguns fatores críticos para obtenção de micro componentes de qualidade, através do processo μ MPI, componentes possuidores projetos com dimensionais complexos, necessitam que a microestrutura esteja adequada pois esta tem um impacto direto nas as propriedades mecânicas da peça final.

Para o processo de μ MPI a carga injetável a ser empregada não pode passar pelo processo de hesitação de entrada da cavidade, por isso é necessário que as cargas completem a cavidade de injeção, assim, são necessários testes prévios de fluxo em cavidades complexas e de espessura ultra finas. Esta metodologia de pesquisa foi empregada e comprovada à eficácia por Milke, 2004 (64) e Huang, 2009 (65). A Figura 21 mostra os testes de fluxo que esses dois autores utilizaram em seus trabalhos, ambos com a liga AISI 316L. A espessura do teste Huang de espiral de fluxo é constante, 2,55mm, enquanto o teste proposto por Milke é um corpo escalonado cuja espessura diminui até chegar a 1mm .

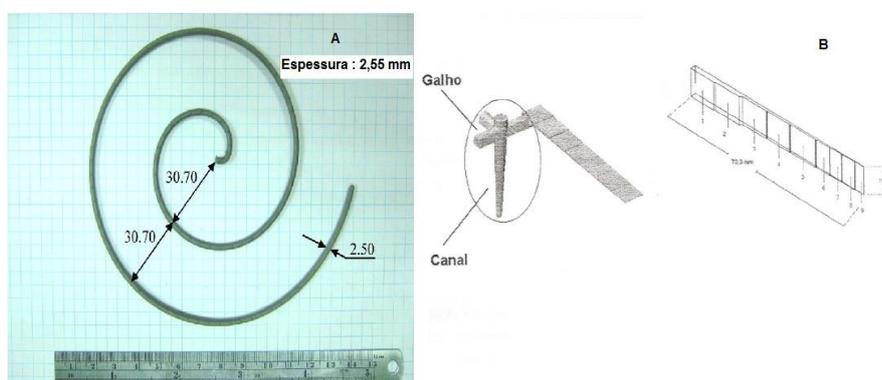


Figura 21- Testes de fluxo : A - Teste de Fluxo de Huang em cavidades longas e complexas; B - Teste de Milke hisitação em paredes finas.

Fonte : Milke, 2004 (64) e Huang, 2009 (65)

O mínimo desperdício de material na utilização desta técnica é outro fator que a torna vantajosa em relação às demais técnicas de obtenção de micro componentes atualmente

utilizadas, pois, os excessos podem ser moídos e reaproveitados sem causar prejuízo nas características do moldado (64).

Segundo Nishiyabu (62), a miniaturização das dimensões e das estruturas na técnica de moldagem por injeção, resulta em múltiplas dificuldades técnicas como preenchimento incompleto da cavidade do molde, falha na desmoldagem dos componentes a verde que são excessivamente frágeis e deformações durante as etapas de extração térmica e sinterização.

2.2.4 EXTRAÇÃO DO LIGANTE

Uma etapa crítica do processo de MPI é a extração do veículo que pode ser visualizada passo a passo na Figura 22. Após a moldagem o componente (peça à verde) ainda está frágil, devendo passar pela sinterização para atingir suas propriedades definitivas. A fração orgânica do componente injetado, normalmente, necessita ser removido para que possa ser feito o processo de sinterização e assim a ganhe resistência e propriedades finais. Desta forma é preciso que as cadeias dos hidrocarbonetos passem pelo processo de despolimerização. O gás hidrogênio (H₂) normalmente auxilia nesse processo devido às moléculas de gás ser pequenas e tem facilidade de entrar entre as cadeias e as quebrarem, facilitando a despolimerização e por consequência, o gás ajuda a reduzir a formação de Cr₂O₃ na superfícies da liga de aço inoxidável (66; 67).

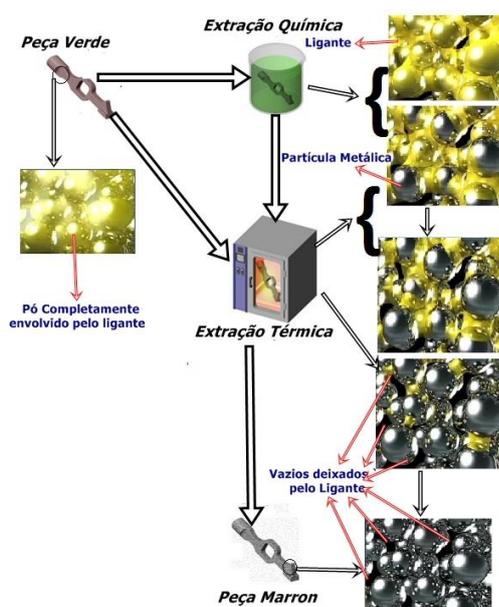


Figura 22- Remoção do Ligante etapas de extração química e térmica.

Fonte Compilado: Apresentações da © BASF e M. Sahli, et al . J. Mat. Proc. Tech. 213, 2013, pp. 913– 925.

É necessário que a fração orgânica seja removida lentamente para que haja tempo das partículas se acomodarem de forma que não ocorra vazios ou deformações. Os sistemas de ligantes multifásicos permitem que essa limitação possa ser superada. Em quanto um dos componentes que integram a fração orgânica é retirado outro permanece junto as partículas agregando-as.

A formação de uma porosidade interligada é um ponto que favorece o processo de extração, pois forma canais a onde os "vapores" formados pela despolimerização encontram caminho para saírem do componente, outra forma de melhorar a remoção do ligante e através do processo de extração química de uma das fases e facilitando assim a retirada da segunda fase, pois neste caso existe a formação da abertura de poros superficiais e através do emprego de um processo termicamente ativado em taxas mais elevadas, sem causar danos, as dimensões e estrutura da peça evitando deformações. Na Figura 23 observa-se a evolução da microestrutura ao longo do processo de remoção do ligante.

O pesquisador Harima (68), em seu trabalho verificou a influência de formulações de ligantes e suas respostas na extração em moldados de alumina e constatou a eficácia do ácido esteárico quando empregado como surfactante, empregando sistemas á base de PP, de EVA e de PE, tendo verificado melhores propriedades reológicas com o primeiro.

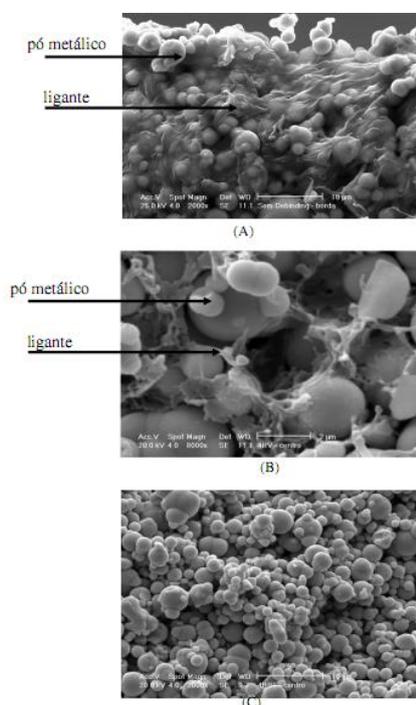


Figura 23- Evolução da microestrutura desde (A) a peça injetada; (B) após a etapa química de remoção do ligante; (C) após a remoção térmica do ligante.

Fonte: Resende,2001 (54).

2.2.4.1 Extração química

Os materiais de cadeias curtas de baixo peso molecular são mais suscetíveis a remoção química seja essa através de um banho por imersão em solvente regulado a uma temperatura variando entre 40 e 60 °C ou através da evaporação deste mesmo solvente criando uma atmosfera de vapores passam pelas peças. Os materiais tipicamente utilizados como solventes são alcanos (hexano, heptano, entre outros) (66; 67).

Esta técnica de extração é empregada em sistemas de ligante lubrificante-polímero ou cera-polímero. O solvente deve atuar apenas na dissolução do lubrificante/cera, ocasionando a formação de poros superficiais e facilitando os caminhos de escoamentos do restante da carga polimérica através da extração térmica. O polímero posterior à extração química é importante para manter a forma (esqueleto ou espinha dorsal), conforme ilustrado Figura 24. A remoção química possibilita utilizar o solvente em forma líquida onde o componente é imerso em um banho, ou em estado gasoso onde se utilizam os gases do solvente em forma de vapor ou por meio da combinação das duas técnicas realizando uma exposição ao vapor. Assim, existe uma entrada das moléculas menores em forma de gás na superfície e posteriormente uma imersão no solvente líquido aonde o agente de solubilização alcançará camadas mais distantes da peça.

A remoção por vapor de solvente pode ser feita em um vácuo parcial com uma baixa pressão parcial de um solvente de alta pressão de vapor. Comumente se usa também como agente solubilizante o etanol, cloro etileno, tricloroetileno, cloro metileno, acetona e pentano.

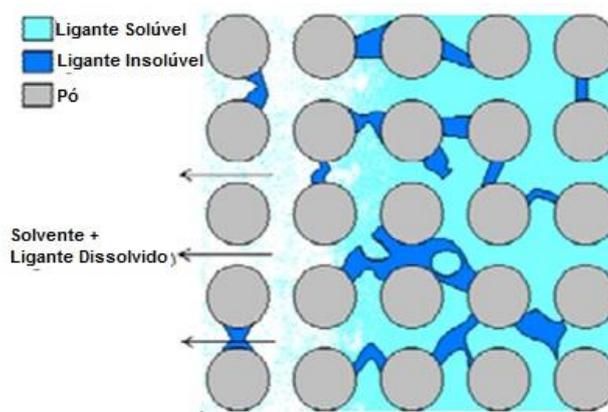


Figura 24- Esquematização do mecanismo de remoção do ligante por solvente.

Fonte: Fusão,2007 (69).

2.2.4.2 Extração térmica

A retirada por meio de ação térmica pode ser realizada utilizando as seguintes técnicas: despolimerização (degradação), evaporação (volatilização), ou empregando um substrato poroso absorvente (fluxo capilar, descrito mais adiante). Usualmente, é empregada uma taxa controlada de aquecimento, lenta e gradual para o componente moldado, na maioria dos casos, partindo da temperatura ambiente até em torno de 600 °C sob atmosfera de gases inertes, redutores ou oxidantes, podendo também ser utilizado o vácuo.

A remoção do ligante pode ser iniciada com uma determinada atmosfera e durante o processamento pode se mudar a sua composição, bem como, as taxas de temperatura. Como exemplo, a etapa de remoção térmica pode ser iniciada com o ar atmosférico, no entanto, essa atmosfera deve ser modificada antes que se inicie a impor temperaturas, antes da temperatura de formação de óxidos, no caso de pós metálicos, devendo ser modificado por gases inertes ou redutores antes da sinterização, pois os óxidos formados constituem um obstáculo à sinterização (33; 70).

O moldado em estado verde é uma peça maciça, sendo formada por um sistema contendo um pó disperso e envolvido por uma matriz polimérica. Conforme a material orgânico vai sendo retirado, em seu lugar vão sendo formados poros que são classificados em três tipos de estruturas: saturada (também chamada capilar, ocorre quando os poros e canais estão preenchidos com ligante líquido), funicular e pendular. O estado funicular é composto de um ligante líquido em contato com a fase vapor e se estende pelos poros interligados.

Durante o ciclo de extração de ligante, enquanto o material é removido, um percentual da fração orgânica isolado permanece formando uma espécie de anel em torno do ponto de contato entre as partículas, formando as ligações pendulares (33; 70). Esse fenômeno é vital para boa sinterização do componente, pois mantém a forma e a integridade do componente durante a pré sinterização e passa a ser substituído por pescoços (*necks*) durante o aquecimento subsequente para a temperatura de sinterização.

Altas taxas de aquecimento geram a quebra das cadeias do ligante ocasionando a formação de carbono livre antes da despolimerização não permitindo a retirada total deste da peça. A necessidade da completa evaporação do ligante durante a extração resulta em processo muito lento e extremamente controlado de remoção, para assim se evitar deformações e problemas estruturais (71).

Hsu e outros pesquisadores em conjunto estudaram o efeito das ceras na moldagem por injeção usando parafina, cera de polietileno (PE) e cera de carnaúba, tendo o polietileno de baixa densidade (PEBDL) como esqueleto. Verificou que os ligantes à base de cera de carnaúba apresentam interações mais fortes com o pó (adsorção), viscosidade mais elevada e maior pseudoplasticidade (72).

No resultado final, as amostras com ligante à base de parafina apresentaram a maior resistência à tração do material sinterizado.

Takekawa estudando o processo de remoção de ligantes com moldados de Fe-8Ni em diversas proporções entre polímero e parafina verificou que as distorções geradas nos processos de remoção foram minimizadas onde a proporção de polipropileno (PP) no ligante foi de 35%. Outros estudos demonstraram que maiores flutuações na viscosidade da massa de injeção levam a maiores variações dimensionais na peça a verde. Estas resultam em variações dimensionais maiores no produto sinterizado (73; 74).

2.2.4.2.1 Extração Térmica por Plasma

A extração via plasma, é uma tecnologia inovadora desenvolvida pelo LABMAT – UFSC (Laboratório de Materiais – Departamento de Engenharia Mecânica – Universidade Federal de Santa Catarina), (75) em sociedade com a empresa Steelinject a qual faz parte do Grupo Lupatech, localizada em Caxias do Sul/RS (69). Emprega a reatividade do meio de plasma a fim de desagregar as moléculas orgânicas presentes nos ligantes.

As amostras (peças) são levadas ao reator e colocadas sobre o ânodo ou posicionadas sobre o potencial flutuante. Os elétrons energizados gerados no plasma geram a quebra das macromoléculas orgânicas formando os radicais leves (C_xH_y) através da transferência de energia por meio de colisões inelásticas (76). No processo frequentemente é utilizado o hidrogênio atômico, este fruto é obtido através quebra das moléculas de H_2 , essa reação alcançada através do meio plasmático (reação: $e + H_2 = e + H + H$). As duas reações anteriormente citadas ocorrem no interior do reator formadas através da quebra da molécula de hidrogênio e a da formação de radicais livres obtendo uma reação completa (exemplo: $CH_3 + H = CH_4$) evitando o rearranjo destes entre si.

O fluxo gasoso é usado para a eliminação de subprodutos gerados a partir da quebra das cadeias poliméricas. É empregado como atmosfera no processamento de

componentes injetados usualmente o gás hidrogênio (H_2) ou a mistura deste com o gás argônio (Ar). A soma destes condicionantes, mais o ambiente plasmático, possibilitam uma significativa redução do tempo de processamento, bem como no consumo de gás e energia (77; 78).

Testes indicam que se pode reduzir o tempo necessário para a extração em até 60% quando comparado com a extração térmica normal em fluxo gasoso na ausência de plasma (processo HTB utilizado na Steelinject). Outros fatores positivos em relação ao processo tradicional está no aumento da produtividade no processo a plasma, que está estimado em três vezes maior, e o fato do ambiente plasmático, ser significativamente mais limpo em termos de resíduos. Assim, são eliminados quase que completamente os resíduos sólidos no equipamento de extração e permitindo processar a sinterização, sem que seja necessário a interrupção do ciclo para retirar os resíduos sólidos. No processo convencional, normalmente após a extração, as peças são esfriadas, levadas e condicionadas em outro forno para realizar a sinterização (69). A Tabela 4 mostra as vantagens do uso do plasma na indústria.

Tabela 4 - Comparação da produtividade e consumo entre o processo de extração convencional e o assistido por plasma na Steelinject

Característica	HTB (convencional)	Extração assistida por plasma
Tempo total de extração	35 a 50 horas	12 a 20 horas
Consumo de hidrogênio	120 m ³	23 m ³
Consumo de energia elétrica	620 kWh	240 kWh

Fonte: Fusão, D 2007.

A sinterização via meio plasmático é um processo que apresenta algumas semelhanças ao método convencional de sinterização, contudo as pesquisas não levam a um resultado conclusivo de modo que se possa ser afirmado. Estima-se que os fenômenos que ocorrem no interior do componente durante as fases de extração e sinterização no reator, sejam semelhantes aos acontecimentos de evaporação, degradação, difusão e permeação, que ocorrem em um forno convencional. Assim sendo, a principal diferença que se pode relatar está na superfície do componente bem como na atmosfera do processo, estando de acordo com o que Martins (75) já relatou em seu trabalho, onde afirma também: “É perfeitamente viável a extração dos ligantes orgânicos utilizados no processo de moldagem por injeção num reator de plasma funcionando com uma descarga luminescente anormal”. Os experimentos de Martins foram conduzidos em escala laboratorial. Binder (79) realizou ensaios em amostras

metálicas e verificou ser possível obter um controle adequado da microestrutura e do teor de carbono em ciclos de extração de ligante seguido de sinterização no mesmo equipamento. Nestes estudos, tem sido empregado um ligante multicomponente constituído principalmente de PP e parafina, sendo esta última removida pelo processo químico, utilizando-se hexano como solvente; em seguida o processo por plasma remove o PP.

2.2.5 SINTERIZAÇÃO

A sinterização é a última etapa do processo MPI. Nessa fase a peça obtém propriedades e características definitivas, pois se inicia a formação e posterior crescimento da área de contato entre as partículas de pó metálico. No decorrer da sinterização os poros, ganham um formato esférico, ocorrendo preferencialmente nos contornos de grão, devido a conexão entre as partículas de pó metálico, conforme demonstra na Figura 25.

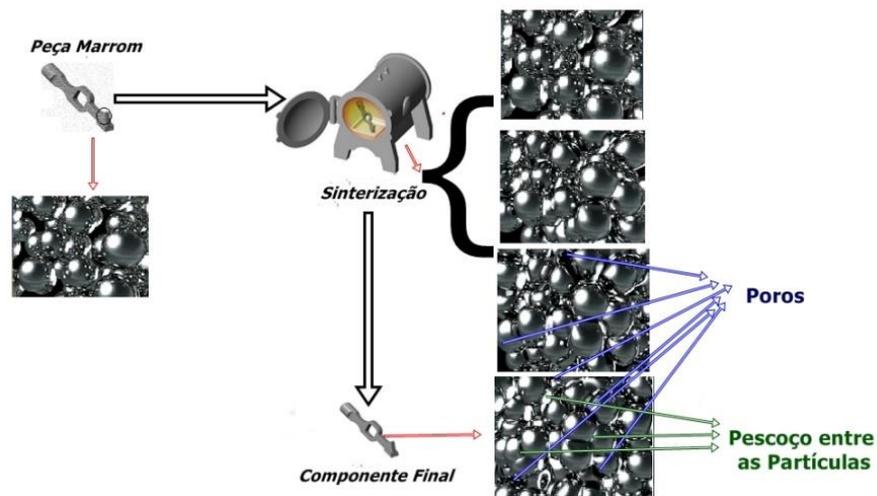


Figura 25- Sinterização fases e fenômenos de fechamentos de poros e esferoidização dos remanescentes.

Fonte Compilado : Apresentações da © BASF e M. Sahli, et al . J. Mat. Proc. Tech.. 213, 2013, pp. 913– 925.

Pode-se definir a sinterização como o momento onde ocorre um transporte de materiais termicamente ativado em uma massa porosa cuja força motriz é a diminuição da superfície específica com o crescimento do contato entre as partículas, retração do volume dos poros e arredondamento dos mesmos (24).

A sinterização em MPI é acompanhada por uma forte densificação. É o tratamento térmico que confere a resistência mecânica aos componentes produzidos por metalurgia do pó e especialmente em MPI, levando-os às dimensões finais. As ligações entre as partículas

crecem pela movimentação dos átomos na matéria sólida. Em alguns casos pode haver também presença de fase líquida. (80)

A intensidade da movimentação atômica aumenta com a temperatura. Para induzir uma sinterização rápida, em MPI as temperaturas são "próximas" à de fusão do material (73). As temperaturas para sinterização ficam entre 2/3 a 3/4 da temperatura de fusão do material. Os aços de alta liga são frequentemente sinterizados próximos de 1250 °C, alumina próximo de 1600 °C e cobre em torno de 1045 °C.

A sinterização confere à peça características como a dureza, resistência mecânica e outras propriedades de engenharia, incluindo ductilidade, condutividade elétrica, permeabilidade magnética, resistência ao desgaste e resistência à corrosão.

Entretanto, estas propriedades são afetadas também pelo tempo em que o material é mantido em altas temperaturas, desta forma o cuidado com a elaboração dos ciclos é de extrema importância para a obtenção de um produto final com as propriedades desejadas. Em MPI é comum à eficiência da sinterização ser avaliada em função da densidade do componente, a qual aumentará à medida que os poros são eliminados.

A retração é inerente ao processo MPI, contudo é necessário que seja homogênea e repetitiva, caso contrário não é possível atender as tolerâncias finais desejadas na produção. Com uma densidade de empacotamento alta e uniforme do pó na massa de injeção reduz-se a retração e minimiza-se uma fonte de distorção.

Além disto, a sinterização é intensificada por uma densidade de empacotamento inicial alta, tanto porque há mais contatos entre partículas envolvidas no processo de ligação quanto pelo menor volume de poros (81). Devido ao efeito da retração em MPI, outra forma comum de avaliar a sinterização é pela mudança dimensional linear(9), através da relação entre variação de linear(ΔL) e o comprimento inicial (L_o).

$$\vartheta = \frac{\Delta L}{L_o}$$

Equação 2

A densidade de um componente do qual já tenha sido removido o ligante é frequentemente chamada de densidade marrom, para restringir a expressão à verde para as peças apenas injetadas, ou seja, contendo todo o ligante. Alguns trabalhos, no entanto se referem aos corpos com ligante já extraído como sendo também à verde. (82)

Assumindo que a retração na sinterização seja isotrópica, onde o componente densifica desde a densidade fracional marrom p_m (após a extração) até a densidade do

sinterizado ps pode se estabelecer uma equação (Equação) que conforme varia a dimensão linear maior será a ps (83).

$$\rho_s = \frac{\rho_m}{\left(1 - \frac{\Delta l}{L_0}\right)^3}$$

Equação 3

2.3 *BIOCOMPATIBILIDADE*

Para um material ser considerado biocompatível, este deve atender uma série de características em termos de propriedades físicas, mecânicas (dureza e ductilidade), microestruturais, químicas, tolerância a crescimento celular (celulas in vitro) e eletroquímicas (resistência à corrosão). Os materiais aplicados à instrumentos cirúrgicos, como pinças de biópsia, possuem uma maior flexibilidade em termos de requisitos a atender, porém, devem garantir que o material utilizados para estes fins, não agrida o corpo do paciente. O aço AISI 316L é reconhecido como biocompatível com estudos realizados anteriormente, que relatam os requisitos de não agredir o corpo humano, sendo altamente empregado tanto para implantes quanto para instrumentos médicos (84; 85; 86).

Com relação às propriedades mecânicas, materiais possíveis de serem utilizados em dispositivos da área médica, devem suportar certos esforços em seu manuseio. Assim, devem ser realizados ensaios de dureza ou ductilidade, curva de compressão x deformação ou curva de escoamento (86; 87).

A avaliação da homogeneidade da liga, formação e tamanho de grãos, deposição de impurezas e defeitos na estrutura, entre outras características, podem ser verificadas a partir da visualização da microestrutura dos materiais com o uso de microscópio óptico e ou MEV. (86; 88)

2.4 *CORROSÃO*

A corrosão por definição, é a degradação de um determinado material por ação de agentes químicos ou eletroquímicos ao meio em que este componente esteja exposto, podendo estar associado ou não a esforços físicos. Em geral, trata-se como corrosão o aspecto ligado a

metais, porém, pode ser encontrada em cerâmicas e polímeros. A corrosão resulta na deterioração do material devido à soma de fatores físico-químicos adversos a manutenção de características, tais como, forma, massa, composição química, estrutura e propriedades mecânicas, fazendo inviável uso do componente (89; 90). Os materiais podem ser caracterizados quanto à corrosão por testes de potencial de circuito aberto, curvas de polarização e por névoa salina. O teste de potencial de circuito aberto é indicado para medir a estabilidade da amostra em função do tempo de exposição a determinado meio. A polarização potencioestática é um processo eletroquímico que desloca o sistema de equilíbrio e serve para verificar como a corrosão se processa, por meio de transferência de carga, de massa e difusão, etc. Podem-se identificar fenômenos que ocorrem durante o processo de corrosão, verificando se a degradação ocorre em uma ou mais etapas. A névoa salina é um teste mais agressivo que simula o comportamento do material em condições reais de uso (91).

A existência de um potencial corrosivo (E^*), é fruto da exposição de um determinado material (amostra) se encontrar envolto por um meio de baixa resistividade elétrica, esse fato gerará um determinado valor de E^* , sendo este diretamente ligado a ao solido imerso sendo a resposta única para cada material, este E^* , é resultante da interpolação das curvas de polarizações anódicas e catódicas específicas do objeto em questão (91).

Analisando-se um efeito corrosivo em um metal (Me) unicamente numa reação anódica de degradação do metal ($Me \rightarrow MeZ^+ + ze$) e a reação catódica em uma molécula de hidrogênio ($2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$), a corrosão somente existirá quando ocorrer um potencial de redução, ou seja, um potencial anódico do metal (E_{Me}) sendo este inferior ao potencial de equilíbrio proveniente da reação do hidrogênio (EH). As curvas necessárias (anódicas e catódicas) para que ocorra a corrosão do metal estão representadas na Figura 26 (89; 91; 92).

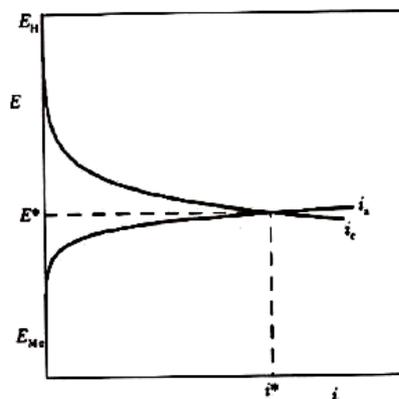


Figura 26- Representativa esquemática por meio de curvas de polarização da corrosão de um metal (ME) em solução aquosa. E^* = Potencial de corrosão; i^* =densidade de corrosão.

Fonte: Wolyneec, S., (91)

A reação de perda de elétrons do material durante um efeito corrosivo tende a diminuir e por consequência, entrar em estado de equilíbrio. Para que ocorra a reação de degradação é necessário que exista um meio de remoção de elétrons. Se for adicionado portanto, um ambiente que possibilite a redução de hidrogênio num ciclo fechado, fazendo com que este receba elétrons e, assim, ambas as reações prossigam. Para isso é necessário que as cargas elétricas, das duas reações, anódicas e catódicas sejam equivalentes, em transferência e tempo. Esse fato ocorre quando a corrente anódica (I_a), responsável pela dissolução do material (metal) for equivalente a corrente catódica (I_c), causadora da redução do meio (hidrogênio). O potencial de corrosão (E^*) deve ser um intermediário entre os dois estados de equilíbrio. Este ponto é o encontro das curvas anódica e catódica e está correlacionado com uma densidade de corrente de corrosão I^* , que por sua vez está diretamente ligada taxa e velocidade de degradação. (91; 92; 93).

2.4.1 CORROSÃO DE AÇOS INOXIDÁVEIS

Aços inoxidáveis passam pelo processo de corrosão diferenciada das demais ligas de aço carbono comumente comercializados, ao entrar ao serem expostas ao oxigênio formam uma fina camada protetora na superfície, esse fenômeno é devido ao efeito da passivação do aço, recendo o nome de camada passiva (93; 94). Esta película é formada de óxidos de cromo hidratados, conforme demonstrado na 27, se estendo por toda superfície exposta do componente de forma continua e não é solúvel, formando uma barreira entre o metal e o meio, uma proteção para o metal e dificultando a corrosão (94).

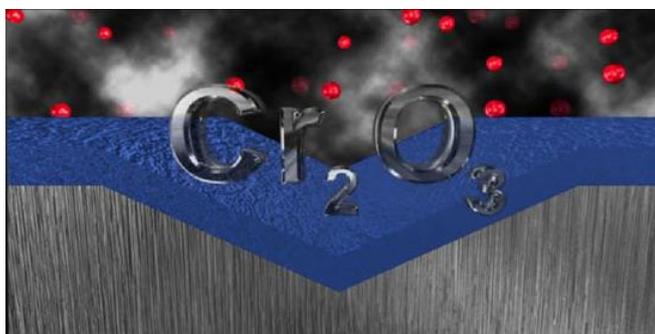


Figura 27 -Camada Passiva, Oxido de Cromo.

Fonte: Walter Industria e Comércio; 2014 (95).

O efeito corrosivo pode ser de duas formas: generalizada, onde existe uma grande área que sofre a degradação, ou localizada, onde uma pequena área é comprometida (96).

2.4.2 CORROSÃO GENERALIZADA.

Ligas de aços inoxidáveis naturalmente possuem alta resistência à corrosão generalizado, devido à camada passiva presente nestes materiais. A exposição de ligas de aços inoxidáveis a meios oxidantes propiciam uma maior facilidade para formação da camada passiva, ao expor estes mesmos materiais a meios redutores é dificultada a formação da camada protetora, fazendo com que o aço se torne inadequado para exposição em meios corrosivos, proporcionando assim uma corrosão generalizado se torna acentuada a taxa de degradação. (89; 93; 97).

O polimento superficial, traz como benefício uma melhor resistência à corrosão pelo fato de diminuir a possibilidade de impurezas se infiltrarem na peça devido a rugosidade superficial ser baixa. Quanto maior for a rugosidade maior será a facilidade de retenção de impurezas e, conseqüentemente, maior sua suscetibilidade a degradação do material (94; 97).

2.4.3 CORROSÃO POR PITE

A corrosão por pite se trata de uma corrosão localizada, que ocorre em uma descontinuidade da camada passiva ou defeitos estruturais da liga metálica, tais como, inclusões e danos na camada passivada (94; 98).

A degradação de ligas inoxidáveis ocorre em meios de alta concentração de substâncias agressivas. Locais ricos em íons de cloreto proporcionam um forte ataque a camada protetiva. Outros meios agressivos são os ricos em íons de brometos e hipoclorito, que são algumas das substâncias facilitadora da corrosão por pite em ligas inoxidáveis (99). Ambientes saturados em cátions podem também se tornar ativos. Esses são normalmente resultantes de oxidação em metais. Dentre esses locais, os mais agressivos são os ricos em íons férrico, cúprico e de mercúrio. Outros meios catódicos que causam corrosão por pite em menor intensidade são os ricos em haletos de alumínio, sódio e cálcio (93).

A composição das ligas inoxidáveis tem influência direta na corrosão por pite. As concentrações altas de níquel, molibdênio e principalmente, cromo aumentam as chances de não ocorrer à degradação, pois estes elementos formam e influenciam diretamente na formação da camada passivante, por outro lado, impurezas como hidretos, nitretos e a presença de enxofre, causam a suscetibilidade e facilidade de rompimento da camada passiva

ocorrer formando a degradação por pites. Outro fator que pode facilitar o efeito da corrosão é a formação do carboneto de cromo no contorno de grão, conforme demonstrado na Figura 28. Se a concentração de carbonetos de cromo for acentuada em um determinado local, isso pode levar a um "afloramento" na camada passivada e, assim, facilitar a corrosão por pite, outro fator que pode facilitar este tipo de quebra da camada passiva e a presença de percentuais acima de 2% de molibdênio concentradas em uma determinada região. (89; 90; 93; 94).

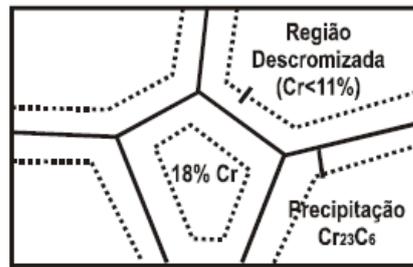


Figura 28 - Desenho esquemático da formação do carboneto de Cromo.

Fonte: ABINOX; 2014 (94)

2.4.4 CURVAS DE POLARIZAÇÃO

A determinação da curva de polarização, que é uma importante ferramenta de investigação de processos corrosivos, é realizada através de dois métodos: potenciostático e potenciodinâmico. Em ambos é necessário conhecer os parâmetros eletroquímicos, dentre estes, o potencial de corrosão, que é facilmente determinado, pois é um potencial assumido pelo material em relação a um eletrodo de referência, conforme a Figura 29, podemos chamar técnica como medida de potencial através de um circuito aberto (91; 99).

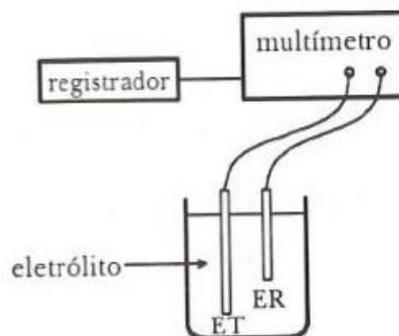


Figura 29 - Meio experimental de determinação do potencial de corrosão ET= Eletrodo de Trabalho; ER = Eletrodo de Referência.

Fonte: Wolyneec, Stephan; 2003 (91)

O potencial de corrosão da amostra é uma medida designada pelo eletrodo de trabalho (ET). Essa avaliação é possível graças ao E^* conhecido de um eletrodo de referência (ER). Estes dois são conectados diretamente a um multímetro de alta impedância para se obter o E^* da amostra (89; 97).

Para se medir um potencial diferente de corrosão em um determinado material é necessário se empregar de uma fonte externa de potência. Um potenciostato é uma forma de se controlar a potência do circuito que será empregada no eletrodo trabalho em relação ao eletrodo de referência, medindo também a corrente de polarização, onde um determinado equipamento irá registrar as medidas do sistema, isto pode ser visualizado na Figura 30 (91; 97; 99).

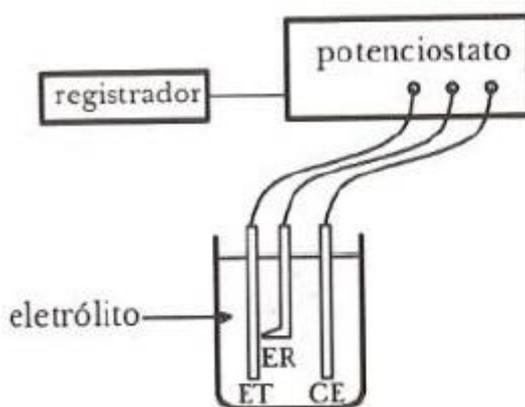


Figura 30 - Esquema simplificado para aquisição de curvas de polarização. ET= eletrodo de trabalho; ER= eletrodo de referência; CE= Contra Eletrodo.

Fonte: Wolyneec, Stephan; 2003 (91).

Durante o ensaio, o levantamento das curvas de polarização, do fluxo de corrente entre o ET, o eletrodo e o CE, estabelece um gradiente de potencial entre ambos. O potenciostato é um equipamento eletrônico cuja função é impor ao ET uma potência desejada. A curva de polarização não é somente a resposta de uma única reação, mas sim ao sistema global como um todo (89; 90; 93).

Se o potenciostato aplicar uma potencial igual ao E^* , nenhuma corrente será detectada pelo aparelho, devido ao potencial de I_a ser neutralizado por I_c , porém, com um E_a maior que E^* , I_a deve superar em magnitude o valor de I_c , nesse caso o equipamento irá medir a diferença de potencial. (90; 93; 97; 99)

A curva de polarização potenciodinâmica representada na Figura 31 é um importante meio para se determinar a potência de pite E_p . A técnica consiste na imersão de um

ET em uma solução agressiva, se levantando curva na direção anódica, a partir de certo potencial, normalmente E^* de corrosão em uma velocidade de varredura padronizada. Por existir a presença da camada passiva deve-se utilizar uma corrente (I^*) bastante baixa e a mesma variando muito pouco com o aumento do potencial. Quando se chega ao ponto de E_p , na curva ocorre uma acentuada elevação de valores na densidade de corrente. (91; 89; 99)

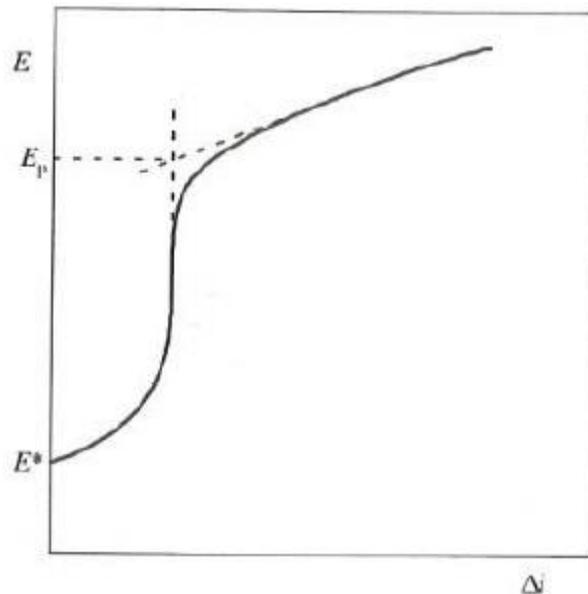


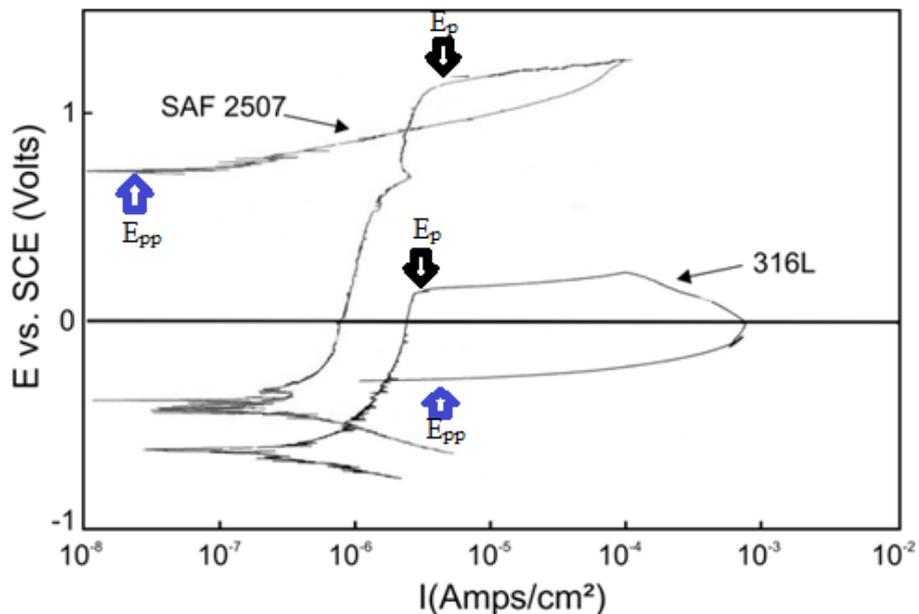
Figura 31 - Curva de polarização típica para determinação de potencia de pite E_p através da técnica potenciodinâmica

Fonte: Wolyneec, Stephan; 2003 (91).

2.4.5 CORROSÃO DO AÇO AISI 316L

Os aços inoxidáveis dúplex, que são compostos por duas fases (matriz ferrítica e ilhas de austenita) e os aços inoxidáveis austeníticos, possuem ótimas resistências à corrosão. Dentro dessa família ainda existem os que possuem a letra "L" que vem da palavra inglesa *Low* (que traduzindo para o português significa baixo), se refere a baixa quantidade de carbono, que diminui a possibilidade da formação de carbonetos de cromo ($Cr_{23}C_6$). Esse fator torna esses materiais ideais para meios que sejam extremamente agressivos (100). A liga AISI 316L quando for aplicada em um meio de fluido corpóreo deve possuir uma composição química adequada de elementos de liga (Cr -Ni- Mo), pois estes devem garantir uma boa resistência a corrosão por pite, pois fazem com que exista uma estrutura monofásica austenítica. (100; 101)

A Figura 32 exibe a representação gráfica das curvas de polarização anódica realizadas pelo pesquisador Senatore; 2007, obtida a partir das medições potenciostáticas cíclicas, na solução neutra com 3% de NaCl, comparando dois aços inoxidáveis um superdúplex UNS S32750 (SAF 2507) e o 316L, respectivamente. (100)



Material	PRE	Potencial de Pite	Potencial de Passivação
316L	24	0,36 V/ECS	-0,16 V/ECS
SAF2507	43	1,1 V/ECS	0,89 V/ECS

Figura 32 - Curva de polarização do 316L comparada a um aço superdúplex UNS S32750 (SAF 2507) típica para determinação de potencia de pite E_p através da técnica potenciostática.

Fonte : Senatore, 2007 (100)

O aço inoxidável austenítico apresentou um comportamento eletroquímico bastante estável com uma faixa de potencial de passivação claramente mais baixo que o das ligas inoxidáveis comuns. O potencial de corrosão por pite encontrado foi de 0,36 V/ECS e o potencial de passivação encontrado foi de -0,16 V/ECS. (100)

A janela que é formada pelo valor do potencial de corrosão por pite está próximo à reação por evolução de oxigênio por uma janela bem mais ampla em relação aos aços superdúplex. Os resultados do potencial de passivação são mais baixos que os encontrados para as ligas superdúplex mostrando valores altos de - 0,16 V/ECS para o 316L, indicando

uma capacidade de repassivação inferior aos superdúplex, porém, bem interessante ainda assim para o emprego proposto.

É possível se notar pequenos picos de corrente ao longo da curva do 316L e um pico acentuado para o superdúplex UNS S32750 (SAF 2507) na Figura 32. Esses picos de correntes são gerados por uma reação eletroquímica a esses potenciais, possivelmente relacionados aos processos de oxidação transpassiva ($\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{6+}$).

Quando se fala de polarização de materiais biomédicos que serão empregados por um longo tempo em fluido corpóreo se utiliza uma solução de Hank's. O pesquisador Hamid (2011), estudou a aplicação de algumas ligas tradicionalmente tratadas como biocompatíveis (Titânio comercial, Ti- 6Al- 4V e 316LVM (low carbon vacuum arc-remelted, traduzindo para o português aço inoxidável de baixo carbono refundido a vácuo)), todas possuídas de camadas passivadas sendo empregadas como ligas biomédicas, bem como o AISI 316L, melhoram significativamente a corrente de corrosão (I_{corr}) e o potencial de corrosão (E^*) (102).

Silveira, W. (2006), mostra em seu estudo a diferença que o meio de atomização causa em peças obtidas via MPI da liga AISI 316L, o quanto isso influencia nas propriedades naturais de resistência a corrosão, quando este comparado a materiais de mesma liga obtidos por laminação. Neste estudo foram utilizados meios eletroquímicos em uma solução salina de 3,5% NaCl suas propriedades a corrosão. Neste estudo foram propostas formulações com dois pós obtidos por métodos de atomização distintos, a água e a gás, partindo de composições sem misturas entre estes e, posteriormente, com percentuais distintos entre os dois materiais. Os resultados demonstram que o material que obteve maior densidade foi o atomizado à água ($7,61 \text{ g/cm}^3$). Essa composição apresentou a menor quantidade de poros (4,87%), este é um fator que favorece, porém, essa mesma amostra se mostrou com o maior tamanho de poros em média ($4,24 \pm 2,44 \mu\text{m}$). Este mesmo trabalho demonstra através das curvas de polarização que o potencial de nucleação do aço sinterizado, os materiais produzidos com fração de pós atomizados a água e a gás, apresenta valores mais positivos, por isso são mais nobres. Entre as amostras AC e EC o menor valor foi obtido para material produzido com pó atomizado a gás. Comparando os resultados do material sinterizado e laminado, pode ser verificado que o material laminado apresenta o pior valor de proteção de pite, 0,010 V. Porém o potencial de nucleação de pite é mais nobre, 0,699 V. O pior potencial de proteção foi obtido para a condição de 100% pó atomizado a gás (AC), que possui valor de 0,445 V, conforme pode-se verificar na Figura 33. (103)

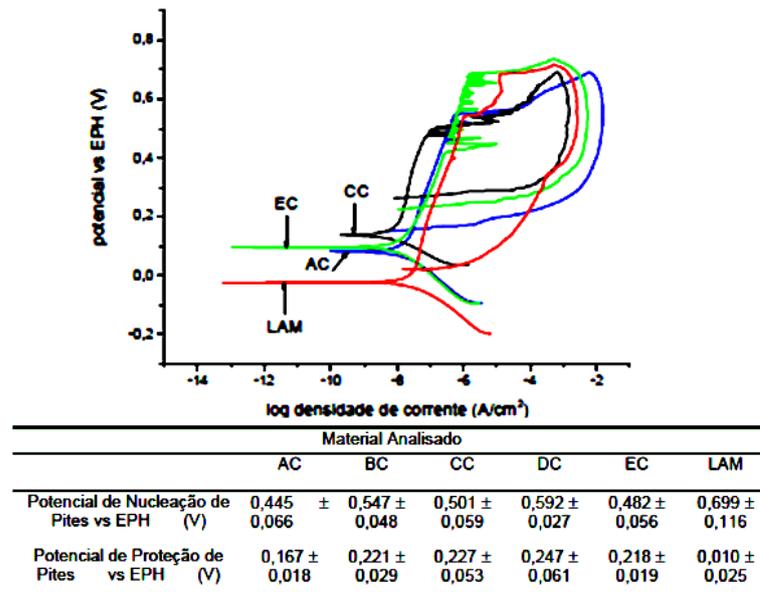


Figura 33 - Curva de polarização do AISI 316L LAM , comparado a composições de aços sinterizados .

Fonte adaptada: Silveira, W.1.;2006 (103)

A velocidade de corrosão da liga AISI 316L dos materiais sinterizados é menor quando comparadas com os aços laminados de mesma liga. O autor demonstra em seu estudo que a porosidade está ligada diretamente com o pior desempenho para corrosão localizada. Os resultados indicam que a corrosão por pites inicia preferencialmente na descontinuidade dos materiais sinterizados (poro), pois estes pontos permitem o acesso do eletrólito ao interior do componente, fato este que não ocorre em materiais laminados fazendo com que a taxa de corrosão se torne aproximadamente de 10 vezes mais alta comparada quando comparada os dois materiais. (103)

Porém, um ponto que esses autores não abordaram que é de suma importância na hora de se analisar os aspectos de corrosão de ligas sintetizadas é o carbono residual proveniente da extração e sinterização, este é prejudicial, pois através deste é possível a formação de carbonetos de cromo, sendo fatos de pesquisa o desenvolvimento de misturas injetáveis e de mecanismos de extração mais efetivos (104).

2.5 PINÇAS PARA ENDOSCOPIA FLEXÍVEL

As pinças de biópsia para endoscopia flexível são ferramentas largamente utilizadas em micro intervenções cirúrgicas minimamente invasivas e/ou operações que visam

obter uma coleta de amostras a serem analisadas para fins de diagnóstico de desordens em múltiplos aparelhos do corpo humano. Podem-se citar as intervenções nos aparelhos gastrointestinais, respiratório e reprodutores. Esse instrumento é ainda aplicado em outras investigações patológicas (105).

A coleta de amostras não ajuda apenas a diagnosticar se a doença é benigna ou maligna, mas ainda, constatar a natureza exata da anomalia, seja ela infecciosa, inflamatória ou neoplásica (106).

A escolha do modelo adequado de pinça tem grande relevância para o procedimento cirúrgico, bem como a existência de elementos que permitam um melhor agarre do instrumento ao material a ser coletado (105). A Figura 34 ilustra uma geometria de pinça de biópsia do tipo “dente de jacaré”. (107)

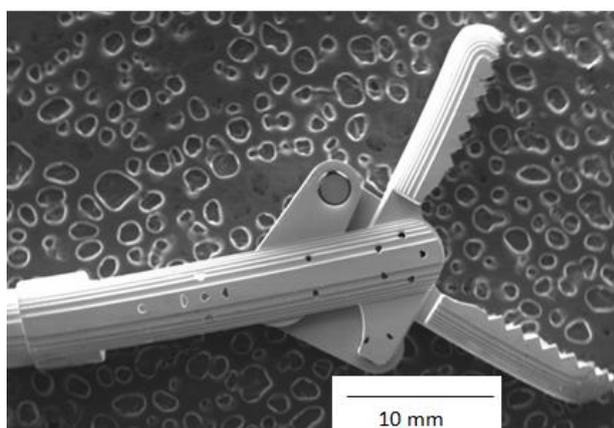


Figura 34 - Geometria de uma pinça de biópsia do tipo “dente de jacaré”.

Fonte: A. Cohen, 2011 (107)

As pinças metálicas utilizadas atualmente em tratamentos médicos através do método da endoscopia flexível são importadas, não existindo no Brasil o domínio da tecnologia para fabricação e produção em escala industrial (27).

Com o intuito de suprir esta carência tecnológica, o desenvolvimento e produção no país deste tipo de instrumento, representa um avanço em direção à nacionalização da tecnologia de produção de dispositivos biomédicos miniaturizados e uma possibilidade de drástica de redução nos custos de obtenção dos mesmo (27).

Usualmente a maior parte das peças componentes dos diversos tipos e tamanhos de pinças de biópsia encontradas no mercado brasileiro e mundial, são fabricados a partir de conformação mecânica ou microfusão. Esses processos se caracterizam pela necessidade de ajuste das dimensões finais da peça pelo processo de usinagem. Essa etapa acarreta em um

aumento substancial dos custos de fabricação (108). Destaca-se ainda, como estado da arte na fabricação de dispositivos miniaturizados com propriedades biomédicas, o processo EFAB, é um processo que consiste basicamente na deposição de inúmeras camadas do material metálico matriz em um substrato, usualmente cerâmico, se assemelhando ao processo de prototipagem rápida. Porém, esse processo, além de utilizar materiais de alto desempenho como material de sacrifício, envolve a utilização de maquinário extremamente caro e disponível apenas em alguns centros de tecnologia do mundo (107).

2.5.1 ATUAIS MEIOS DE OBTENÇÃO

Usualmente a maior parte dos componentes dos diversos modelos e tamanhos de pinças de biópsia reutilizáveis (metálicas) encontradas no mercado brasileiro e mundial, são obtidos a partir de conformação mecânica ou microfusão, sendo posteriormente usinadas, para execução dos ajustes das dimensões finais. A manufatura destes componentes via remoção de material traz desperdícios de matéria prima, bem como, pode gerar contaminação por líquidos refrigerantes, bem como acarreta em um aumento substancial dos custos de fabricação (109).

Por algumas destas técnicas ainda possuírem um elevado custo de produção e por exigirem um maquinário sofisticado o meio mais utilizado de fabricação é através de usinagem. A Figura 35 mostra micro componentes obtidos por usinagem em tornos de 7 eixos.



Figura 35- Componentes da Pinça de biópsia usinada em um torno 7 eixos.
Fonte : Tuttlingen, 2013 (110)

As pinças aplicadas a biópsias ainda podem ser fabricadas com materiais poliméricos, quando fabricados com desta forma o processo empregado é a injeção. Esses

instrumentos devem ser constituídas de material biocompatível e devem ser rejeitadas após sua utilização. Frequentemente, estes produtos cirúrgicos são comparados aos seus similares reutilizáveis, em certos procedimentos cirúrgicos têm se uma maior frequência de uso se tornam mais indicado o uso de modelos descartáveis porém, em outros casos alguns estudos apontam o emprego destas pinças poliméricas resultam em um pior desempenho fazendo com que, os instrumentos metálicos sejam indicados, mesmo ambas que possuam geometria semelhante como pode ser visto na Figura 36. (111)

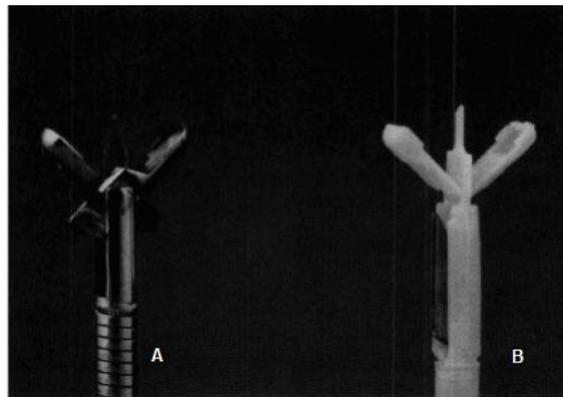


Figura 36 - Pinça de biópsias : A - Pinça de biópsia reutilizável de aço inoxidável; B - Pinça de polímero descartável. Fonte : Russell Yang, 1990 (111)

2.5.2 NORMAS APLICADAS A INSTRUMENTOS CIRÚRGICOS METÁLICOS /AISI 316L

A liga AISI 316L é um aço inoxidável austenítico, detentor de baixo teor de carbono, atualmente aplicado a diversas finalidades, dentre elas empregada em larga escala a instrumentos cirúrgicos e em implantes. Por se tratar de um material composto por vários elementos de liga, este aço atende as especificações de várias normas (ASTM A240, ASTM A276, ASTM A 269, ASTM F138, NBR ISO 7153-1 e NBR ISO 5832-1).

As normas já citadas, são frequentemente empregadas a implantes e instrumentos cirúrgicos, no entanto outro fator que deve ser atentamente controlado é o alto teor de nitrogênio, as normas técnicas ISO NBR ISO 5832-9 e ASTM F1586 especificam o quanto se pode conter deste elemento na fabricação de implantes cirúrgicos.

3 ANÁLISE EXPERIMENTAL

3.1 COMPOSIÇÃO DE CARGAS INJETÁVEIS

No presente trabalho foram realizadas preparações de misturas injetáveis, visando a obtenção de micro componentes de uma pinça de biópsia, através da moldagem de pós por injeção. Foram estudadas quatro formulações distintas, o desenvolvimento destas se deu através de misturas já realizadas por outros pesquisadores, dentre estes Omar, (2008); Huang, (2003); Ren,(2008); Suri,(2005); Menga,(2010); Ahn,(2009), entre outros (20,21,27,35,42,49). As composições dos veículos estão expressas na Tabela 5, foram empregados como polímeros estruturais o polipropileno (PP), o polietileno de baixa densidade linear (PEBDL), o polietileno de alta densidade (PEAD), o Polin(metil metacrilato) (PMMA), como polímero a auxiliar de fluxo a parafina (PW) e como agente surfactante (SA) tendo como objetivo da pesquisa é se avaliar as diferentes características geradas pelos hidrocarbonetos contidos nas misturas, tendo sido empregado nestas o mesmo percentual volumétrico de pó metálico.

Tabela 5 -Misturas elaboradas

Mistura	PP (Vol%)	PEBDL (vol.%)	PEAD (vol.%)	PMMA (vol.%)	SA (vol.%)	PW (vol.%)
M1		85%			2%	13%
M2		70%		15%	2%	13%
M3	40%				5%	55%
M4		40%	20%		5%	35%

As micropeças de uma pinça de biópsia que foram desenvolvidas neste trabalho estão demonstradas na Figura 37.

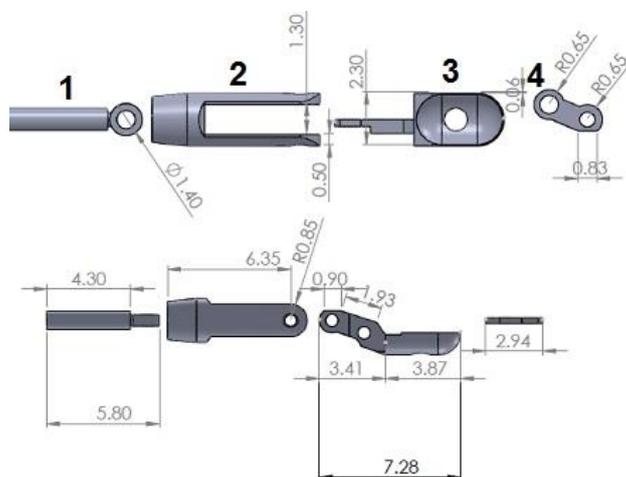


Figura 37 - Micro componentes da pinça de biópsia componente da pinça: 1- haste, 2- Garfo, 3-Concha, e 4-Biola

As cargas foram obtidas através de misturas realizadas em um reômetro de torque presente no SENAI CETEPO. Neste estudo foram utilizados quatro tipos de polímeros estruturais, todos eles termoplásticos. Empregou-se, o Polipropileno (PP), o Polietileno de baixa densidade linear (PEBDL), o Polietileno de alta densidade (PEAD) e o Polin(metil metacrilato) (PMMA) e como auxiliar de fluxo utilizou-se parafina (PW). O material utilizado responsável pela ligação da fração orgânica e inorgânica é o ácido esteárico (SA) e como pó metálico foi empregado o AISI 316L. Os resultados reológicos destas misturas foram comparadas a uma carga injetável comercialmente vendida com o nome de Catamold ®316L, da empresa Basf.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS UTILIZADOS

O pó metálico utilizado foi o AISI 316L, proveniente da empresa Sandvik Osprey, e sua composição está descrita na Tabela 6. A granulometria D90 fornecida pelo fabricante é 10µm, sendo a densidade aparente do pó de aproximadamente 3,11g/cm³. Este material foi encaminhado a um granulômetro presente no LACER para verificar se as especificações de tamanho de partícula estão dentro das fornecidas pela empresa produtora. Para o ensaio de granulometria se utilizou um meio líquido com CILAS 1180 submetido a ultrassom por 60 s, a concentração de 108.

Tabela 6- Composição química do AISI 316L proveniente da Sandvik Osprey

Fe	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	P	S	C
Bal.	16-18%	10-14%	2-3%	2% max	1% max	0,04% max	0,03% max	0,03% max

Os polímeros foram testados previamente, sem o carregamento de pós metálicos e os resultados foram analisados a fim de ver como o carregamento metálico influencia em cada polímero estrutural, os ensaios consistiram em análises reológicas em um reômetro capilar, marca CEAST modelo SR10 (Figura 38.A) e em um DSC (differential scan calorimetry (calorimetria diferencial de varredura) Figura 38. B), da marca Thermal Analysis modelo SDT Q600 ambos presentes no Laboratório de Transformação Mecânica (LdTM).

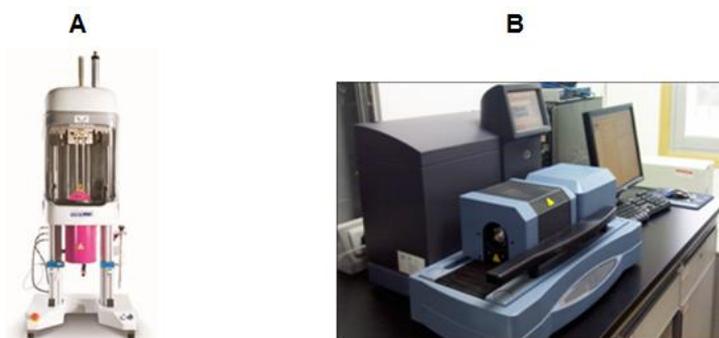


Figura 38- Aparelhos de análise termica: A- Reômetro Capilar , B - DSC

Na Tabela 7 estão expressos os dados de densidade, fluidez e Tg enviados pelos fabricantes dos polímeros estruturais utilizados neste estudo. Os dados aqui citados são de vital importância para o processamento e afetam diretamente na escolha do material a ser utilizado.

Tabela 7 - Propriedades dos Polímeros estruturais

Polímero	Densidade g/cm ³	Fluidez g/10 min	Temperatura de transição Vicat (°C)
PP- SABIC® PP 575P	0,905	10.5	90
PEBDL- SABIC® LLDPE M200024	0,924	20	94
PEAD- SCLAIR® polyethylene IG464-U	0,964	10	131
PMMA- ACRYREX®CM-207	1,190	8	105

Pontos importantes a se ressaltar nas informações agrupadas enviadas pelos fabricantes, na Tabela 7, para os matérias PP, PEBDL e PEAD é a quantidade de material utilizada para os ensaios 2,16 kg que segue a normas (ISO 1133 e ASTM D 1238), no material PMMA o fabricante optou por utilizar 3,8 kg. Se utilizou 230 °C para temperatura de processamento do PP e do PMMA, e 190 °C para os ensaios do PEBDL e do PEAD. Neste trabalho se optou por encaminhar os polímeros termoplásticos a um aparelho DSC para se estabelecer a faixa de temperatura de trabalho, através das curvas geradas pelo equipamento se pode estabelecer os pontos de fusão e degradação do material.

3.3 FORMULAÇÃO DAS MISTURAS INJETAVEIS

Um fator importante a se conhecer da carga injetável é a sua densidade. O modelo atual mais utilizado por diversos autores para se expressar foi o proposto por Randall M. German que está expressado na Equação 4, sendo o valor encontrado apenas uma estimativa, devido ao fato de se considerar a densidade para um metal maciço, quando na metalurgia do pó trabalha com material com vazios, pois se emprega uma estimativa de densidade a fração orgânica, Equação 5.

$$\rho_{M_{Inj}} = X\% \rho_{For\grave{e}} + Y\% \rho_{Finorg\grave{e}}$$

Equação 4

onde :

$\rho_{M_{Inj}}$.Densidade teórica da massa injetável (g/cm³)

X% = Percentual orgânico (%)

$\rho_{For\grave{e}}$.Densidade teórica da fração orgânica(g/cm³)

Y% = Percentual de carga (%)

$\rho_{Finorg\grave{e}}$ = Densidade teórica da fração inorgânica em estado maciço(g/cm³)

A Equação 4 exige o conhecimento das densidades da fração orgânica e da fração inorgânica. A Equação 5 propõem uma soma simples de densidades da fração orgânica, porém, é preciso considerar a representatividade percentual de cada material utilizado.

$$\rho_{For\grave{e}} = \% \rho_{Pol_1} + \% \rho_{Pol_2} + \dots + \% \rho_{Pol_n}$$

Equação 5

onde:

$\% \rho_{Pol}$ = (%) percentual utilizado do polímero n vezes a (ρ_{Pol}) densidade.

Após ser determinada a densidade teórica das frações orgânicas e inorgânicas se deve determinar os respectivos pesos dos materiais que a ser empregados nas misturas injetáveis. Em um primeiro momento se deve determinar o valor percentual em massa que este representa para a carga injetável, porém, para isso primeiramente é necessário conhecer, a

$$\omega_{Org\grave{e}} = \frac{X\% \rho_{For\grave{e}}}{\rho_{M_{Inj}}}$$

fração orgânica e a fração inorgânica que foi utilizado a

Equação e Equação respectivamente.

$$\omega_{Org\grave{e}} = \frac{X\% \rho_{For\grave{e}}}{\rho_{M_{Inj}}}$$

Equação 6

Onde:

ω_{org} = Valor percentual em massa da fração orgânica(%)

$$\omega_{Inorg\grave{e}} = \frac{Y\% \rho_{Finorg\grave{e}}}{\rho_{M_{Inj}}}$$

Equação 7

Onde:

ω_{inorg} = Valor percentual em massa da fração inorgânica(%)

Para se obter o valores em massa de cada material que foi utilizado nas misturas de empregou a Equação 8 e Equação 9 e assim se torna possível determinar o peso de cada componente da mistura a ser utilizado.

Para cálculo de massa de pó metálico que foi empregado Equação 8.

$$m_{\text{Inorg}} = m_{\text{total}} * \omega_{\text{Inorg}}$$

Equação 8

Onde:

m_{Inorg} = massa em peso inorgânico (g)

m_{total} = massa total

Para o cálculo de massa total da fração orgânica foi empregada Equação 9 para saber o valor de cada material polimérico que deveria ser utilizado na mistura.

$$m_{\text{org}} = m_{\text{total}} * \omega_{\text{Org}}$$

Equação 9

Onde :

m_{org} = massa em peso orgânico (g)

m_{total} = massa total (g)

O cálculo da massa polimérica individual de cada elemento a ser utilizado como veículo esta descrita na Equação 2 .

$$m_{\text{pol}_n} = \% \text{pol}_n * m_{\text{org}}$$

Equação 2

Onde:

$\% \text{pol}_n$ = percentual utilizado do polímero n

m_{pol_n} = massa do polímero n (g)

Após se determinar as quantidades percentuais em massa de cada componente a ser misturado, conforme Tabela 8, as misturas foram pesadas em uma balança de analítica se utilizando como massa padrão 630g para todas as formulações. As cargas foram formuladas com 61% de volume de pó metálico. Foi empregado esse valor para fração inorgânica por estar dentro da faixa ótima apresentada na literatura (24), esta quantidade ainda está de acordo com o estudo realizado pelo pesquisado por Ibrahim, 2009 (50) já demonstrado na Figura 19, que utilizou um material de granulometria semelhante a empregada nesse trabalho. Esse percentual propicia a análise da influência da viscosidade no torque em diferentes misturas injetáveis no mesmo volume de pó metálico.

Tabela 8 - Percentuais em massa e volumétricos de cada material.

Mistura 1			Mistura 3		
Materiais	% em massa	% Vol total	Materiais	% em massa	% Vol
PEBDL	5	33,15	PP	2,7	15,6
Parafina	0,9	5,07	Parafina	3,7	21,45
Ácido esteárico	0,9	0,78	Ácido esteárico	0,3	1,95
AISI 316L	93,1	61	AISI 316L	93,2	61
Densidade teórica :5,20 g/cm ³			Densidade teórica :5,18 g/cm ³		
Mistura 2			Mistura 4		
Materiais	% em massa	% Vol	Materiais	% em massa	% Vol
PEBDL	5	27,3	PEBDL	1,4	7,8
PMMA	1,1	5,85	PEAD	2,8	15,6
Parafina	0,9	5,07	Parafina	2,4	13,65
Ácido esteárico	0,9	0,78	Ácido esteárico	0,3	1,95
AISI 316L	92,1	61	AISI 316L	93,1	61
Densidade teórica : 5,22 g/cm ³			Densidade teórica : 5,19 g/cm ³		

Os materiais pesados foram encaminhadas a um reômetro de torque da HAAKE PolyLab System (Figura 39) presente no laboratório do SENAI CETEPO com modulo de misturador interno de capacidade total 530 cm³ .



Figura 39 - Reômetro de torque do SENAI CETEPO

Cada mistura foi levada a diferentes temperaturas e velocidades de rotação, se considerando as temperaturas de fusão e degradação dos polímeros analisados no DSC. As diferentes temperaturas de misturas (T_m) e velocidades de rotação (v_r) estão expressas na Tabela 9, bem como, tempos (t) de permanência dessas, a fim de obter completa homogeneização do material com o pó metálico.

Tabela 9 - Rotações, tempos e temperaturas e método de adição empregados em cada mistura.

Mistura	1° Etapa	2° Etapa	3° Etapa	4° Etapa
1				
T _m (°C)	180	180	180	180
V _v (RPM)	20	25	40	40
t (min)	15	15	15	15
Adição	Polímero é 1/2 do pó	Sem adição	2/2 do pó	Sem adição
2				
T _m (°C)	170	170	170	190
V _v (RPM)	25	35	40	50
t (min)	15	15	15	30
Adição	Polímero é 1/2 do pó	Sem adição	2/2 do pó	Sem adição
3				
T _m (°C)	150	150	150	150
V _v (RPM)	15	25	30	30
t (min)	15	15	15	15
Adição	Polímero é 1/2 do pó	Sem adição	2/2 do pó	Sem adição
4				
T _m (°C)	130	130	130	130
V _v (RPM)	15	35	50	50
t (min)	15	15	15	15
Adição	Polímero é 1/2 do pó	Sem adição	2/2 do pó	Sem adição

3.4 CARACTERIZAÇÃO E MISTURA DAS CARGAS INJETÁVEIS

Os materiais depois de misturados foram levados ao DSC, a fim de se avaliar as características das misturas injetáveis formuladas. Assim se pode definir o ponto de processamento e o ponto de extração de ligantes. Após análise desses resultados, as misturas foram levadas a um granulador do LdTM, que pode ser visto na Figura 40, para que assim o material possa ser processado em um reômetro capilar e, posteriormente, numa máquina injetora.



Figura 40 - Granulador modelo Seibt, modelo MGHS 1.5/85.

Para as análises das viscosidade das misturas injetáveis foi utilizado um reômetro capilar, o diâmetro a onde foi utilizado furo de 5 mm para passagem do material a fim de se realizar o ensaio, como temperatura de processamento foram estabelecidas através do DSC nesse mesmo ensaio já se verificou as temperaturas de extração das massas injetáveis ainda sendo levado em conta as temperaturas de mistura dos materiais no reômetro de torque.

3.5 PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DAS CARGAS INJETAVEIS

Os primeiros testes foram realizados em uma injetora vertical de bancada modelo HAAKE MiniJet II da marca Thermo Scientific, podendo ser visualizada na Figura 41, presente no LABIOMAT no Campus do Vale da UFRGS. Está é uma máquina de injeção a base de pistão pneumático e proporciona a moldagem de uma forma eficiente para a preparação da amostra a testar as propriedades reológicas e mecânicas de medição.

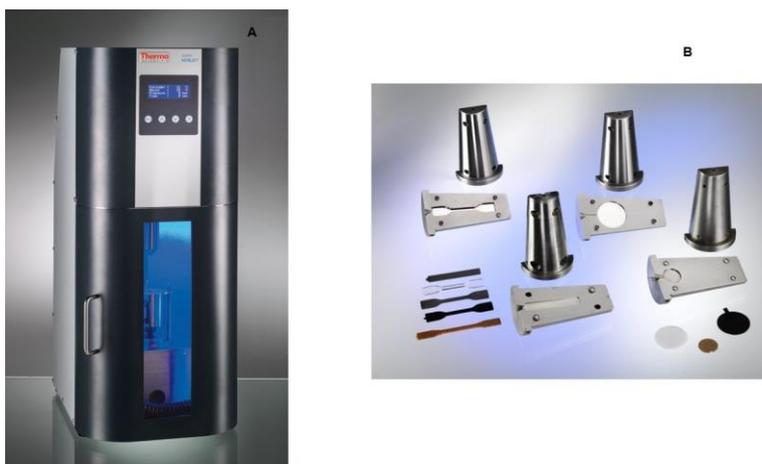


Figura 41 - HAAKE MiniJet II do LABIOMAT
Fonte : Thermo Scientific® (61)

Os componentes injetados foram pesados e mensuradas suas dimensões, volumes e densidades e encaminhados ao processo de extração em banho de hexano por quatro horas. As amostras ficaram imersas e posteriormente passaram pelo processo de extração térmica. A taxa de aquecimento utilizada para remoção do ligante foi de 0,3 °C/min, se mantendo as peças em um patamar de 600 °C para garantir a total remoção do ligante. Na fase de sinterização a rampa de aquecimento empregada foi de 10 °C/min até a temperatura 1250 °C, se estabilizando nesta temperatura por uma hora. O processo de extração térmica e sinterização foi realizados em atmosfera de vácuo.

As amostras foram pesadas e medidos seus volumes. Levados a uma máquina embutidora Arotec PRE30MI (Figura 42.A) e posteriormente lixadas e polidas para se fazer metalografias o agente revelador utilizado no ataque para visualização da microestrutura foi o Marble formulado com a seguinte composição 1g CuSO_4 , 5 mL HCl , 5 mL H_2O , em seguida foram realizadas visualizações em um no microscópio OLYMPUS GX51 e microdurezas em um equipamento Insize, modelo ISH-TDV1 0000.



Figura 42 - Embutidora.

As misturas que apresentaram os melhores resultados reológicos foram levadas a uma máquina injetora, Arburg Allrounder 170S, que pode ser vista na Figura 43. Este equipamento se comparado a uma injetora convencional para polímeros se torna muito semelhante, porém, suas principais diferenças estão no canhão e na rosca, ambos passaram pelo processo de nitretação para poder processar cargas metálicas, já que o atrito entre o material e os componentes do canhão do equipamento, é a maior causa de desgaste destes.



Figura 43- Máquina injetora do LdTM

Para obtenção das primeiras amostras injetadas foi utilizado um molde contendo quatro cavidades de corpos de prova distintos (tração, compressão, flexão e anel de Rowland), conforme representado na Figura 44. Os corpos de prova obtidos foram empregados em ensaios de metalografia, de dureza e microdureza bem como a verificação de contração e

deformação dimensional, o corpo de prova do anel de Rowland foi especialmente utilizado para constatar deformações pois como temos uma seção circular qualquer constatação de formação de elipse era um indicativo de diferença causada pelo fluxo de injeção. A ferramenta de moldagem utilizada permite a obtenção de uma peça por ciclo. Para se direcionar o fluxo para a cavidade desejada se utiliza uma chave Allen sextavado interno, que movimenta o mecanismo, dando passagem assim para o caminho do material, para dentro do componente desejado .

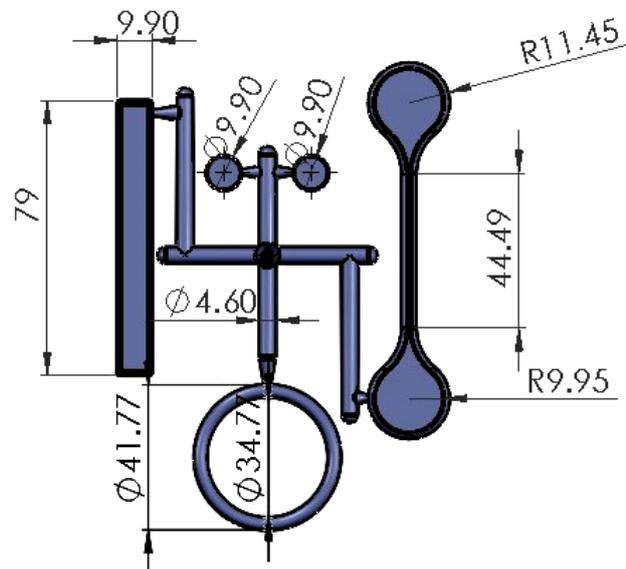


Figura 44 – Distribuição de canais do moldado dos corpos de prova empregado.

Alguns corpos de prova foram retirados para análise e os demais foram encaminhados para serem processados no granulador juntamente com os canais. Os materiais então foram novamente injetados em quatro cavidades, visando caracterizar o comportamento de fluxo do material, alguns testes se verificando o fluxo em longos percursos com baixas espessura, e outros como na cavidade de fluxo em ZIGZAG, conforme Figura 45.A, este tipo de geometria de cavidade proporciona verificar a influência da mudança de direção, a fim de se caracterizar se a perda de propriedades da mistura durante a injeção, tais como desprendimento da fração orgânica da inorgânica, este fato pode ocasionar falta de homogeneidade do componente após a injeção. A cavidade do ZIGZAG foi projetada está para ser confeccionada diretamente na placa do molde, enquanto os demais corpos de fluxo para testes em paredes finas são inseridas, modificando forma e espessura. A Figura 45.B mostra uma dessas cavidades que simula um componente que diminui a espessura saindo de 1 mm até 0,1mm. Os outros inserts são de uma espessura constante de 0,3mm e outro com 0,1mm (112).

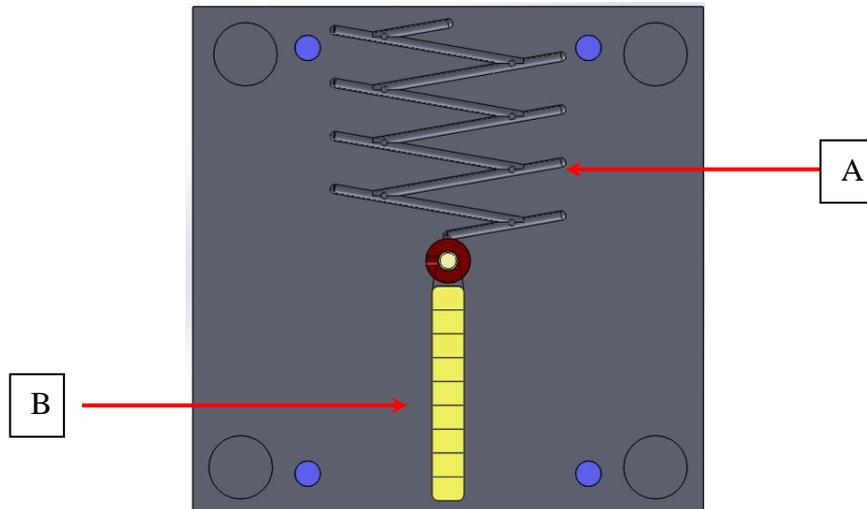


Figura 45 - A- Molde de fluxo em ZIGZAG; B - Molde de fluxo em corpo de prova de escalonamento.
Fonte : Oliveira, 2013 (112)

Para seguimento do trabalho, foram misturadas novas cargas injetáveis em um sistema desenvolvido no Laboratório de Transformação Mecânica (LdTM) conforme Mariot (114) Figura 46. Neste dispositivo os materiais são gradualmente depositados em um recipiente aquecido e misturados até a homogeneidade através de uma hélice helicoidal no interior de uma câmara anaeróbica. Para garantir um atmosfera inerte inicialmente o interior do equipamento é preenchido com gás argônio (Ar) e posteriormente usado uma bomba de baixo vácuo para estabilizar a atmosfera da câmara.

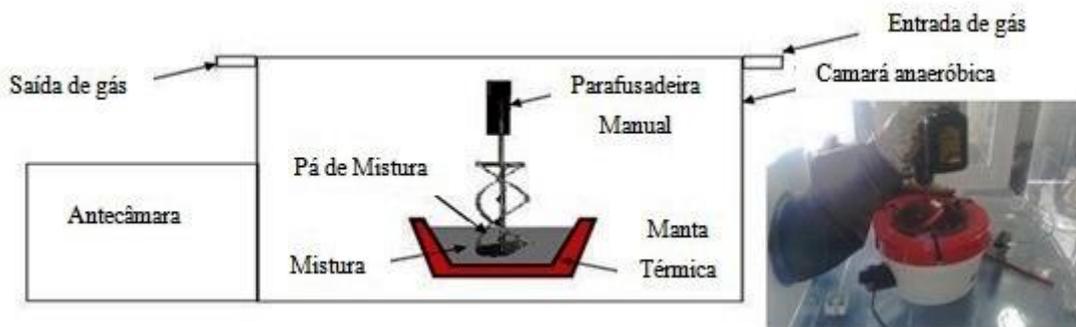


Figura 46 - Sistema de mistura do LdTM (114)

As misturas então foram injetadas em um molde insertado, que está demonstrado na Figura 47(112), onde estão expostos o lado fixo e o lado móvel do molde, que contém os quatro componentes a serem injetados. Se injeta um único componente por ciclo, que direciona o fluxo através do alinhamento dos canais.

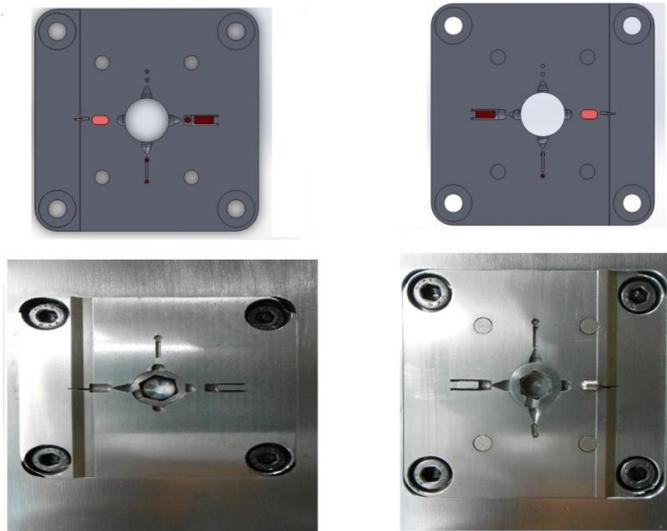


Figura 47 - Os insertos do molde da pinça com as quatro cavidades

Os componentes injetados foram colocados em banho de hexano a uma temperatura variando entre 40 °C e 60 °C por um período de quatro horas, utilizando-se uma bomba de vácuo para retirada dos gases e aumento da eficiência do sistema.

O componente 4 (Biela) foi sinterizado em um aparelho de DSC em uma atmosfera de gás argônio (Ar). A Figura 48 descreve o fluxograma de sinterização utilizado. Neste se pode visualizar a perda de massa e se estimar demais eventos que ocorrem com o material.

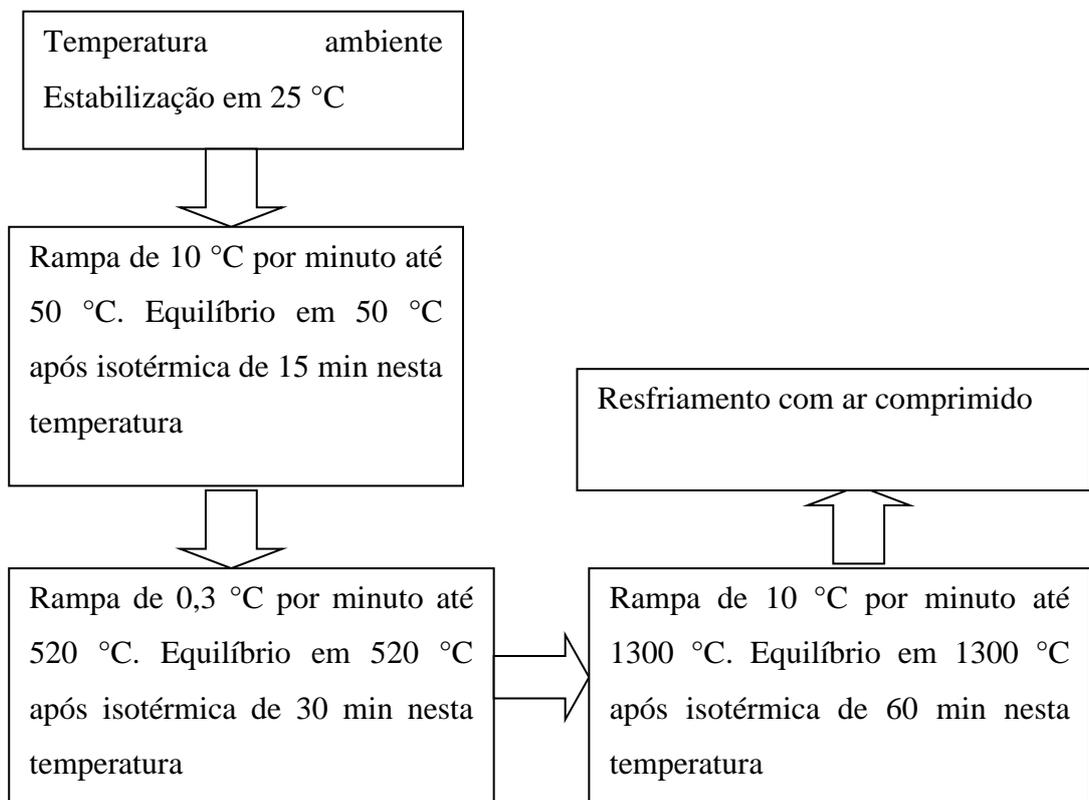


Figura 48 - Fluxograma de sinterização no DSC

Os componentes sinterizados foram encaminhados para análise em um microscópio eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia por dispersão de energia (EDS) em um equipamento JEOL JSM 5800 presente no Centro de Microscopia Eletrônica (CME). Essas mesmas técnicas foram empregadas no pó fornecido pela Sandvik Osprey, a fim de se verificar o tamanho das partículas. Ainda se utilizou na carga formulada a fim de verificar se ocorreu o envolvimento das partículas pelo veículo, e se este permanece após o processamento. Empregando este método para verificar a efetividade da extração química, através da análise da superfície do componente 4 sinterizado, bem como a composição química do material.

As amostras do componente 4 sinterizados foram embutidas e executadas metalografias e microdurezas utilizando carga de 50g.

A análise de composição química foi executada no equipamento analisador ELEMENTAR, modelo Vario Max CN presente no LAPRON, demonstrado na Figura 49. Este equipamento atende a norma brasileira NBR 5604 (Aço-carbono - Determinação de carbono - Método gasométrico por combustão direta) e a norma internacional ASTM Designation: D 5373 – 02 (*Standard Test Methods for Instrumental Determination of Carbon, Hydrogen, and Nitrogen in Laboratory Samples of Coal and Coke*).



Figura 49 - Equipamento de analisador ELEMENTAR Vario Max CN

O Elementar permite verificar a quantidade de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre (CHNS), nas amostras do componente 4 a verde, sinterizado sem extração química e

sinterizado com extração química, a fim de se quantificar o carbono residual após a sinterização.

Os resultados encontrados de carbono residual com as peças sintetizadas geraram a iniciativa de se propor a extração térmica do ligante por meio de um reator de plasma na UFSC. Antes dos ciclos nos reatores, os componentes passaram por uma extração química através de banho de hexano por um período de 4 horas.

Os ciclos de remoções de ligantes foram realizados em um reator a plasma projetado pelo grupo do LA β MAT da UFSC, podendo ser visualizado na Figura 50.A, que demonstra a parte externa do forno e a Figura 50..B a parte interna do forno.



Figura 50 - Forno de sinterização a Plasma; A- Forno parte externa, B - Câmara interna

Foram feitos cinco ciclos de extração de ligante, nos reatores a plasma, em quatro desses as peças foram encaminhadas para a sinterização a vácuo. E após retiradas da equipamento de plasma, as amostras foram encaminhadas para serem sinterizadas em um forno convencional em três temperaturas distintas (1200 °C, 1250 °C e 1300 °C). No quinto ciclo de extração as amostras foram mantidas no reator e sinterizadas no meio plasmático a temperatura de 1200 °C. Os cinco ciclos realizados no reator a plasma, os ciclos são compostos por quatro etapas. A Tabela 10 mostra como foram programado os ciclos, se adotou como nomenclatura nesta, T_i é a temperatura inicial da etapa, T_f é a temperatura final, τ para taxa de aquecimento constante e t para tempo.

Tabela 10 - Ciclos de extração e sinterização no reator

Ciclo	Etapa	T _i (°C)	T _f (°C)	Ṫ (°C/min)	t (min)
1 e 2	1	20	300	5,36	52,24
	2	300	500	0,7	285,71
	3	500	750	10	25,00
	4	750	750	0	60,00
3	1	20	150	5,36	24,25
	2	150	450	0,7	428,57
	3	450	750	10	30,00
	4	750	750	0	60,00
4	1	20	200	5,36	33,58
	2	200	500	0,7	428,57
	3	500	750	10	25,00
	4	750	750	0	60,00
5	1	20	100	5,36	14,93
	2	100	400	0,7	428,57
	3	400	1250	10	80,00
	4	1300	1300	0	60,00

Os resultados obtidos nos ciclos realizados nos reatores a plasma foram comparados aos processados de forma convencional no LdTM, relacionando a densidade, microestrutura, microdureza e carbono residual. Os componentes maiores (corpos de tração, compressão, flexão e anel de Rowland), foram medidos antes e após os ciclos de sinterização. Foi mensurada a massa em uma balança analítica, o volume foi obtido pelo método de Arquimedes, ainda medidas algumas dimensões das amostras utilizando um paquímetro.

Foram executados dois ciclos de sinterização convencional a temperatura de 1250 °C, portanto, foram gerados cinco ciclos de materiais sinterizados que receberam uma identificação, que está expressada na 11, para facilitar a discussão ao longo do trabalho.

Tabela 11 - Identificação das amostras a ser seguida no trabalho

Amostra/ Processo	Identificação
Amostra sinterizada 1200 °C convencional	1200 °C I
Amostra sinterizada 1200 °C a plasma	1200 °C II
Amostra sinterizada 1250 °C convencional em um primeiro ciclo	1250 °C I
Amostra sinterizada 1250 °C convencional em um segundo ciclo	1250 °C II
Amostra sinterizada 1300 °C convencional	1300 °C

As amostras sinterizadas passaram pela análise de dureza, após foram cortadas e embutidas, para se realizar o lixamento, para o ensaio de metalografia e microdureza do

material. O reagente utilizado para revelar o contorno de grão foi o marbol, ainda se pode visualizar a presença de porosidade nas amostras. Foram executadas as medidas de microdurezas das amostras após as metalografias. A escala de microdureza utilizada foi a Vickers (HV) com carga de 100g.

Após a sinterização a plasma foi proposta uma nova análise de carbono, via equipamento elementar do LAPROM, em paralelo foi encaminhada uma amostra de aço inoxidável AISI 316L comercial extrudado e amostras injetadas, para análise de queima em um espectrômetro de emissão ótica, pois esta técnica propicia uma análise mais abrangente e não foi possível se utilizar a caracterização via elementar para amostra comercial. Se realizou o ensaio de queima do material obtido via MPI sinterizados via meio plasmático com um material maciço conformado pelo processo de extrusão.

Após análise química, foi julgado necessário uma análise eletroquímica para garantir a viabilidade deste material ser considerado biocompatível. Então as amostras sinterizadas e comerciais, foram submetidas a dois métodos de corrosão, localizada e generalizada, com intuito de se verificar a resposta do material a meios agressivos que implicam em degradação do material.

Os ensaios de corrosão localizada foi feito pelo processo eletroquímico de polarização potenciodinâmica, realizado com um potenciostato AUTOLAB PGSTAT 302, conforme Figura 51.A. O *Software* de aquisição de dados foi GPES Manager. Empregando dois circuitos para se obter as curvas de degradação, pois as amostras utilizadas foram de geometrias distintas, como barras de flexão, que se estabeleceu o circuito básico representado na Figura 51.B.

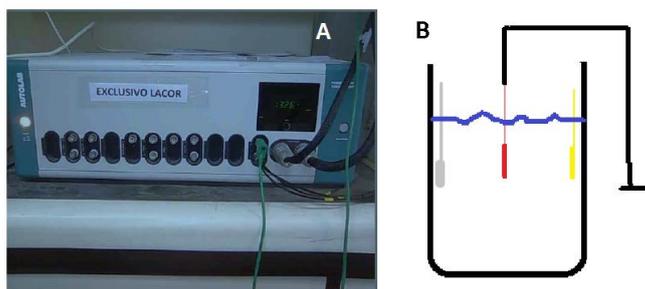


Figura 51 - A :Potenciostato AutoLab PGSTAT 302; B: Circuito básico para as amostras.

O circuitos apresentados na Figura 51.B contém três eletrodos, sendo um eletrodo de referência prata/Cloreto de prata (Ag/AgCl), um contra eletrodo de platina, e ET representado pela amostra a ser analisada. As amostras foram imersas em duas soluções. Um meio aerado de 0,1M NaCl e outro de ácido 0,5M H₂SO₄ (93). Os componentes a serem analisados foram

posicionados nos seus devidos circuitos, e estes encaminhados a uma Gaiola de Faraday. Para se fazer as análises foi necessário inserir no *software*, ao início de cada análise, o intervalo de varredura e a área da amostra exposta ao meio. O intervalo de varredura variou de - 0,5 a + 1,0 V.s⁻¹ a partir dos potenciais de corrosão do componente. Em todos os ensaios a taxa de varredura de 0,002 V.s⁻¹, o passo utilizado foi de 0,0003 V.s⁻¹. Os potenciais de corrosão e as áreas das amostras expostas ao meio estão representados na Tabela 12.

Tabela 12 - Tabela de dados utilizados no ensaio de polarização

Amostra	Potencial de corrosão para NaCL (V/S ²)	Área para NaCL (cm ²)	Potencial de corrosão para ácido sulfúrico (V/S ²)	Área para ácido sulfúrico (cm ²)
1200 °C I	1,22E ⁻⁰²	0,20	-0,31	0,20
1200 °C II	Não executada	Não executada	-0,31	2,54
1250 °C I	-2,21E ⁻⁰²	0,20	-0,26	0,20
1250 °C II	-0,1465	0,25	-0,27	0,25
1300 °C	-7,17E ⁻⁰²	0,25	-0,26	0,25
Comercial	3,99E ⁻⁰²	0,63	-0,38	0,63

As amostras submetidas a ensaio de corrosão foram encaminhadas para serem visualizadas os pontos a onde os materiais passaram pelo ponto de corrosão através de um microscópio óptico. Para o ensaio de corrosão generalizado foi proposto uma solução aerada de 3,5% NaCl, onde foram observadas a resposta de quatro amostras (1200 °C II, 1250 °C I 1250 °C II e 1300 °C) durante um período de quatro semanas, o recipiente em que as amostras foram mantidas está demonstrado na Figura 52.

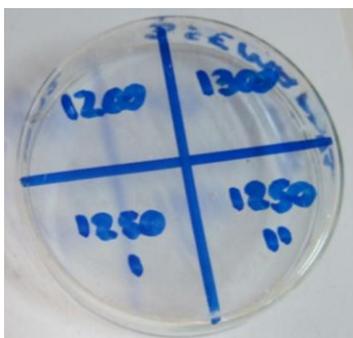


Figura 52 - Recipiente para teste generalizado

As amostras então foram observadas às resposta de cada material e levadas ao MEV para se visualizar o processo de corrosão.

4 DISCUSSÕES DOS RESULTADOS

4.1 ANÁLISE DAS MATÉRIAS PRIMAS

A Figura 53 nos mostra o MEV realizado do pó metálico recebido da empresa Sandvik Osprey. Pode-se notar uma grande variação de tamanho de partículas, contudo se verificou que em sua maioria, estas apresentavam uma dimensão inferior aos $10\mu\text{m}$ que o fabricante indicava como D_{90} do material. A morfologia predominantemente encontrada foi esferoidizada, conforme assegurado pelo fornecedor.

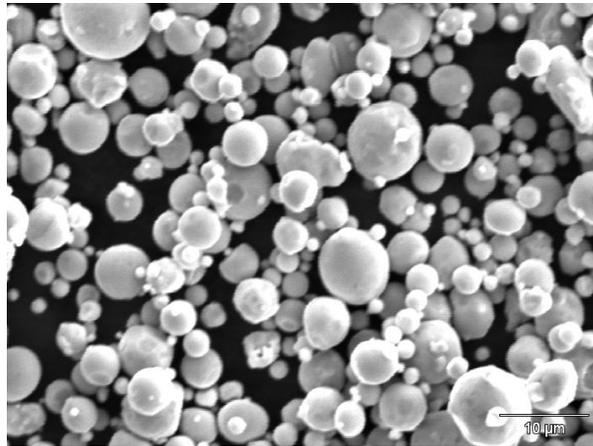


Figura 53- MEV do pó metálico AISI 316L da $10\mu\text{m}$

O ensaio granulométrico realizado no LACER/UFRGS mostrou que o D_{90} do pó utilizado era menor do que o tamanho fornecido pela Sandvik Osprey. Como resultados foram obtidos que 10% das partículas estão abaixo de $2,58\mu\text{m}$, o D_{50} do material é de $5,84\mu\text{m}$ e que D_{90} das partículas estão abaixo de $8,59\mu\text{m}$. O *software* calculou como diâmetro médio de partículas $5,75\mu\text{m}$. Figura 54 mostra a curva de distribuição de partículas .

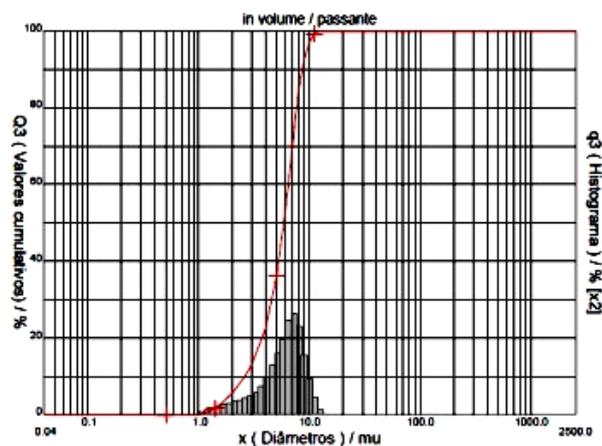


Figura 54 -Granulométrica do pó metálico AISI 316L.

Os polímeros analisados no DSC mostraram que o polímero com menor ponto de fusão é o PEBDL com a temperatura de 125,59 °C e com temperatura de degradação de 486,88 °C. O maior ponto de fusão foi o do PMMA, beste material não se conseguiu estabelecer um valor exato, se estimando que é 190 °C, a temperatura de degradação deste foi de 383,66 °C, se mostrando mais baixa que os demais polímeros estruturais. Os valores dos pontos de fusão e degradação dos materiais utilizados estão agrupados no Tabela 13.

Tabela 13 - Temperaturas de fusão e temperaturas de degradação dos polímeros utilizados

Polímero	Temperatura de Fusão (°C)	Temperatura de Degradação (°C)
PP	170,15	466,70
PEBDL	125,59	486,88
PEAD	142,61	491,42
PMMA	190	383,66
PW	~ 85	~270

A Figura 55 mostra a compilação da análise reológica do PEBDL, PMMA e PP submetidos a temperaturas distintas acima dos seus pontos de fusão e abaixo do ponto de degradação os valores estão dispostos na Tabela 13.

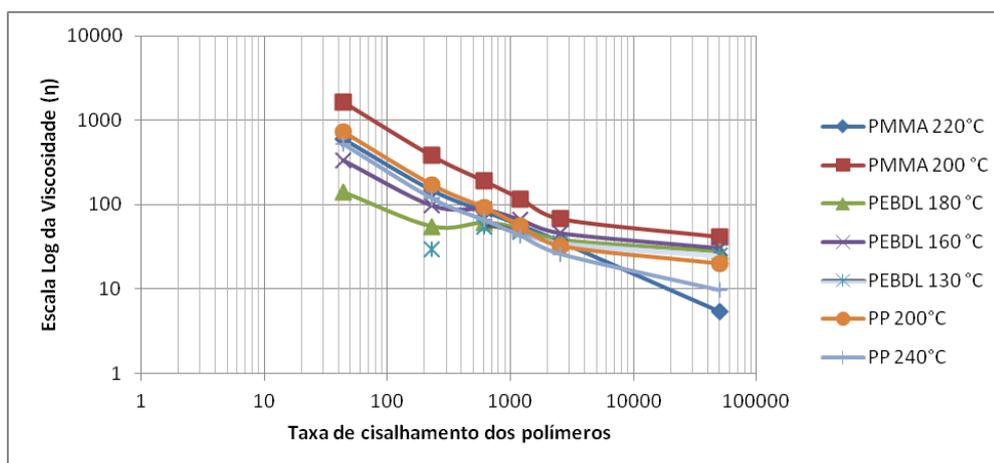


Figura 55 - Viscosidade X Taxa de Cisalhamento dos Polímeros

Tabela 14 - Viscosidade encontradas em funções das taxas de cisalhamento dos polímeros

Polímeros utilizados	Taxas de cisalhamentos utilizados					
	44	230	613	1210	2560	50000
PMMA 220°C	604,36	148,66	83,92	56,77	36,19	5,38
PMMA 200 °C	1660,98	382,07	190,67	117,45	67,29	41,13
PEBDL 180 °C	139,39	54,64	60,55	51,21	37,79	27,59
PEBDL 160 °C	331,25	97,61	87,51	65,78	45,9	30,56
PEBDL 130 °C	0	29,82	54,96	46,82	34,94	24,81
PP 200°C	734,09	173,33	93,05	56,28	32,51	20,08
PP 240°C	523,11	119,06	65,59	42,87	25,95	9,67

4.2 OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS MISTURAS INJETÁVEIS

A curva de torque por tempo das misturas (M1, M2, M3 e M4), processadas no reômetro de torque são mostradas na 6, revelando que todas as cargas analisadas, possuem potencial de processamento em termos de propriedades reológicas para massas injetáveis, se constatou que obtiveram homogeneidade ao término do processo, tendo pouca variação nos picos obtendo um nível de equilíbrio da mistura, onde se pode determinar a homogeneização necessária para processo de injeção.

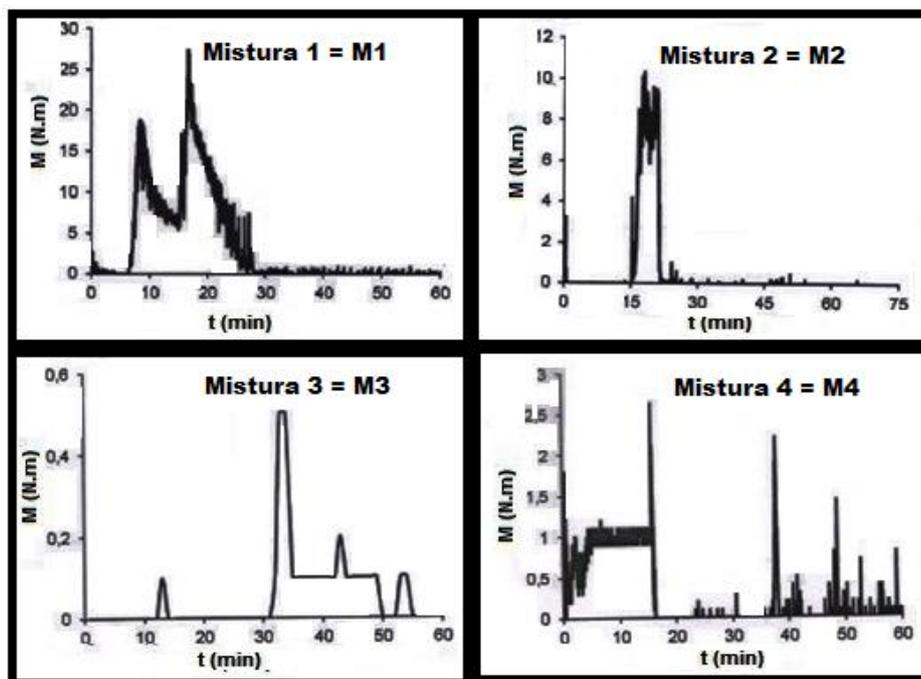


Figura 56 - Comportamento do torque em função do tempo de processamento das 4 misturas distintas em um reômetro de torque.

As quatro amostras e mais a carga da Basf foram levadas a um aparelho de DSC e os resultados estão exibidos na apêndice A. O gráfico mostra que a melhor temperatura em termos de processamento foi encontrada para a mistura 1, que está demonstrado na Figura 57 porém, em termos de remoção do ligante, o melhor resultado foi a carga injetável comercial da Basf.

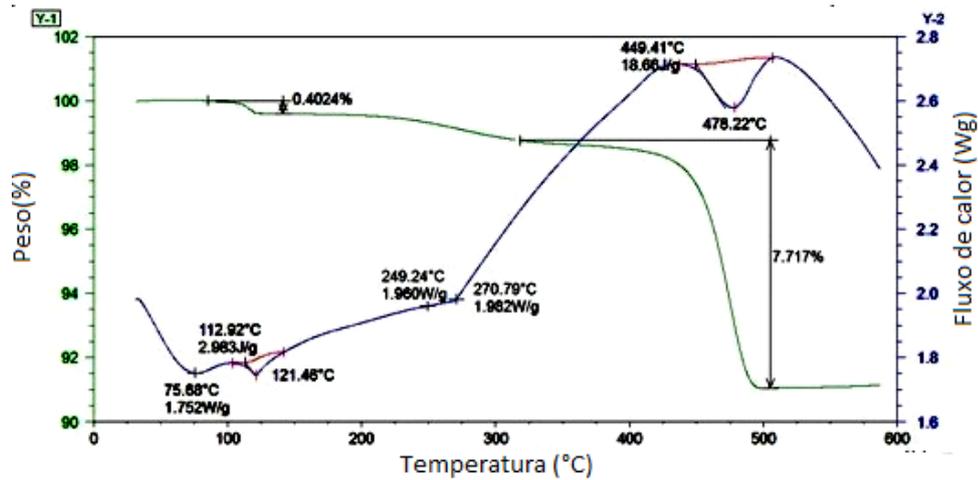


Figura 57 - Análise térmica realizada no DSC das cargas M1 utilizada para injeção dos componenetes da pinça

As quatro amostras e mais a carga da Basf foram processadas em um reômetro capilar, utilizando a faixa de temperatura de processamento. A faixa de operação foi determinada através das temperaturas utilizadas no reômetro de torque juntamente com a análise dos resultados do DSC. Os materiais foram processados nas temperaturas descritas na Tabela 15.

Tabela 15 - Temperaturas utilizados no reômetro capilar

Mistura injetável	Temperatura de processamento (°C)
M1	130
M2	190
M3	160
M4	160
Carga comercial da Basf	180

Os resultados das reologias feitas no reômetro capilar estão exibidas na Figura 58, que permite visualizar que a melhor resposta ao escoamento foi encontrada para M2.

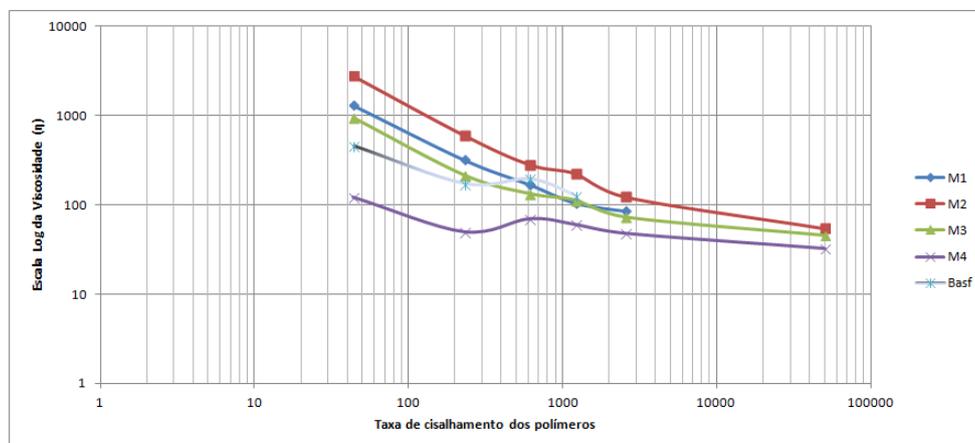


Figura 58- Resultado de viscosidades X Taxas de cisalhamento

Os dados referentes a Figura 58 estão mostrados na Tabela 16.

Tabela 16 - Viscosidade encontradas em funções das taxas de cisalhamento dos misturas injetáveis.

Misturas injetáveis testadas	<i>Taxas de cisalhamentos utilizados</i>					
	44	230	613	1210	2560	50000
M1	1294,89	318,88	168,75	105,29	85,38	
M2	2779,55	603,33	282,75	225,13	123,18	54,64
M3	937,12	215,4	133,61	113,13	73,16	45,71
M4	120,64	50,04	69,83	60,27	48,1	32,66
Carga comercial da Basf	457,39	173,73	196,03	126,31		

Os resultados demonstram que as misturas injetáveis produzidas em sua maioria têm melhor comportamento quando processadas a uma taxa de grande cisalhamento. Este fato é condizente com a base dos pseudoplásticos, que respeitam o modelo matemático de Yasuda. O resultado está condizente com pesquisas anteriores (48). A viscosidade para a mistura M4 mostra o melhor processamento, independente da taxa de cisalhamento. O a carga comercial comercializada pela Basf tem bom processamento quando é empregado a baixas taxas de cisalhamento, porém, quando o material passa a ser exigido a altas taxas de cisalhamento sua viscosidade se torna pior que as misturas M1 e M3.

Os resultados realizados nesse estudo mostram que cargas formuladas são muito semelhantes ou superiores às cargas consumidas comercialmente. Através dos ensaios no reômetro de torque se pode estimar, que todas as cargas obtiveram correta homogeneização, essa afirmação pode ser feita através da comparação ao modelo BOUSMINA, 1998 (60).

A falta de homogeneidade de algumas das misturas se explica por existir uma proporcionalidade entre o ligante e a carga metálica, (35; 44; 113). Os resultados do DSC mostram que a proporcionalidade máxima obtida pela BASF em seu produto Catamold® 316L, foi de aproximadamente 92,19 % em peso de carga (pó metálico 316L) para aproximadamente 7,810 % em peso de ligante. Os valores de fração inorgânica para todas as cargas se mostram menores que o material da Basf.

As viscosidades das misturas obtidas nos ensaios realizados no reômetro capilar mostram que a M4 é a que possui melhor processamento, mostrando se adequada para injeção. Os resultados demonstram que a massa injetável possui e menor temperatura de processamento em relação as demais, e sua viscosidade, quando submetida a altas taxas de cisalhamento, se torna semelhante, ainda contendo um maior percentual de pó metálico (maior que a comercialmente produzida) se tornando adequada para injeção dos componentes da pinça.

4.3 PROCESSAMENTOS DAS MISTURAS INJETAVEIS E CARACTERIZAÇÃO DE AMOSTRAS

Os corpos de prova injetados na HAAKE MiniJet II apresentaram resultados satisfatórios para as misturas M1, M3 e M4, mesmo que nem todas as cargas obtiveram a injeção completa, como pode ser visto na Figura 59, isto porque como foi visto na Figure 58 as massas injetáveis produzidas são dependentes do cisalhamento para ganhar fluidez. Um fato importante a se salientar é que todas as cargas necessitaram de adição de temperatura em relação aos valores que o DSC mostrou como pontos de fusão. A temperatura foi elevada entre 10 e 30 °C da temperatura de fusão mostrada pelo DSC, a pressão foi mantida em 60 MPa. As peças completas foram obtidas com a temperatura do molde de 90°C e variaram entre 6,4 e 6,55g, as diferenças encontradas no processamento fez com que algumas das misturas fossem julgadas como descartáveis. No entanto se julgou que seria necessário que as demais fossem processadas em uma injetora de rosca, a máquina utilizada foi da marca Arburg, devido aos resultados do reômetro capilar, para assim validar os resultados e que se pudesse ser determinar a melhor material a ser processado para obtenção dos microcomponentes da pinça. O processamento em geral cargas melhoram com altas taxas de cisalhamento. A Figura 59 exemplifica algumas das amostras injetadas de cada mistura.

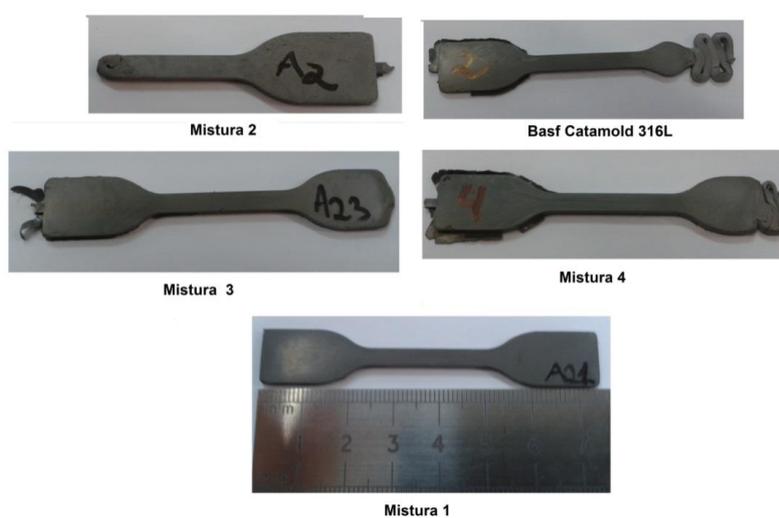


Figura 59 - Peças injetadas na MiniJet

A Figura 60 mostra as contrações das amostras sinterizadas em vácuo nas varias fases do processo de MPI.



Figura 60 - Amostras processadas AISI de316L

Cabe ressaltar que problemas ocorreram em alguns componentes devido a problemas de injeção, tais como retenção de bolhas de ar no interior do componente, bem como deformações por diferenças de fluxo de injeção de pó metálico, este fatos ocasionadas pelo material não conseguir uma boa compactação ao injetar, pois a saída de ar não é eficaz ou pelo fato de durante a injeção existir um afastamento das frações orgânicas e inorgânicas, deixando um maior acúmulo de partículas em determinado lugar e uma maior quantidade de polímeros em outras zonas, esses fatos podem ser constatados através da análise de pesos e das densidades e posteriormente . As amostras embutidas estão representadas na Figura 61.



Figura 61 - Amostras embutidas depois sinterizadas

Foram feitas análises metalográficas como está exibido na Figure 62, onde se pode visualizar a perfeita formação de grãos com porosidade presente no interior do grão e não como desejado próximo ao contorno, conforme Ji fala em seu estudo em 2001(115).

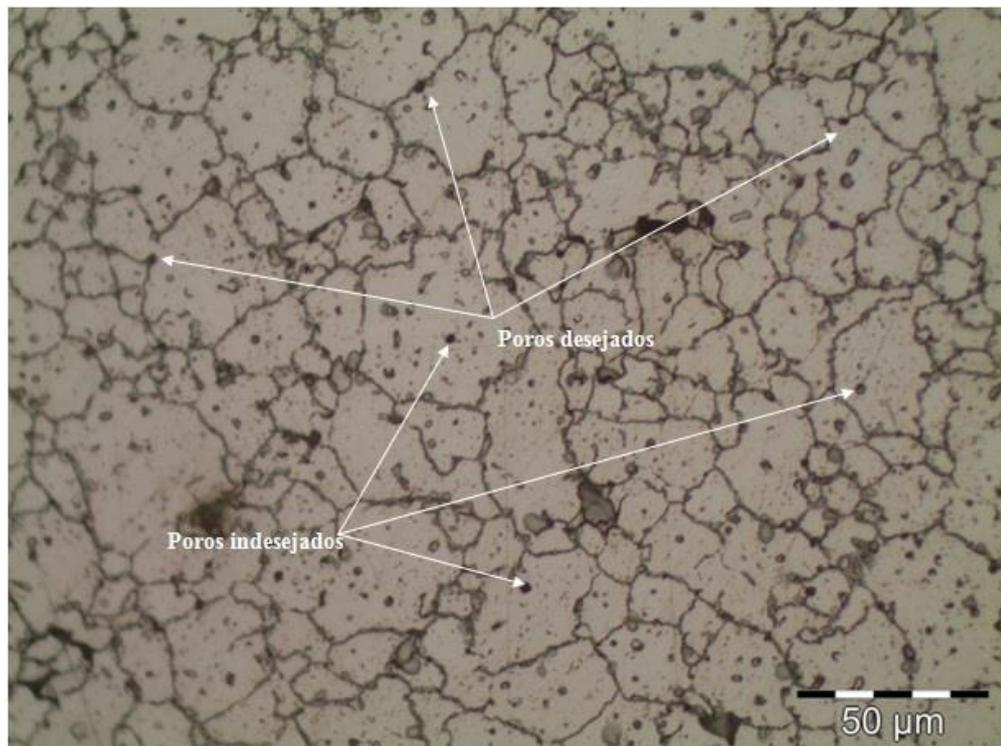


Figura 62 - Microestrutura encontrada nas metalografias realizadas.

O resultado do ensaio de microdureza das amostras estão contidos na Tabela 17, não foi possível realizar o ensaio de dureza pois a presença de bolhas impossibilita e mascara o resultado, pois existe a deformação do material naquela região. Os resultados mostram que o material que apresentou maior microdureza foi o da amostra obtida da mistura M4 sendo que as misturas M1 e M2 não apresentaram grande diferença, com o menor valor encontrado foi para a carga injetável M3 a NBR 13911 traz que a dureza máxima utilizada para o AISI 316 é de 192 HB que equivale a aproximadamente 200HV.

Tabela 17 - Microdurezas realizadas nas misturas

Peso aplicado	Amostra obtidas das misturas	Microdureza média (HV)
25gf	M1	155,68
25 gf	M2	160,37
25gf	M3	135,10
25gf	M4	186,21

Os materiais, então, foram injetados na injetora Arburg sob a forma do corpo de tração, visto na Figura 63. As amostras tiveram que ser partidas em duas para poderem ser extraídas, não se podendo posteriormente se utilizar para os ensaios de tração, após a remoção química e levadas ao forno a onde foram submetidas a remoção térmica e posterior sinterização.



Figura 63 - Corpo de prova de tração injetado.

As amostras foram submetidas ao processo de extração química e monitoradas a fim de se verificar a efetiva extração do ligante, quando a peça estava imersa em hexano por 4 horas. Os resultados estão relatados na Tabela 18. A mistura 1 mostrou os melhores resultados, a mistura 3 apresentou os piores valores. A partir da análise desses dados foi descartada a formulação 3 para continuidade do trabalho.

Tabela 18 - Extração química das misturas.

Material da amostra	Massa (g)	Volume (cm ³)	Densidade (g/cm ³)	Nova massa (g)	Efetiva extração
M1 (1)	10,595	2,11	5,02	10,34	2,407%
M2	10,612	2,13	4,98	10,41	1,904%
M3	10,606	2,16	4,91	10,45	1,471%
M4(z)	10,66	2,15	4,96	10,44	2,064%

As amostras então foram injetadas nos moldes de fluxo para se verificar se existia o processo de hesitação conforme Milke 2004 (64). Este autor cita que não se pode existir para a moldagem de microcavidades com paredes finas e paredes complexas. As imagens dos materiais injetados estão expressos na Figura 64. O material da mistura M1 se mostrou adequado por preencher completamente ambas as cavidades.

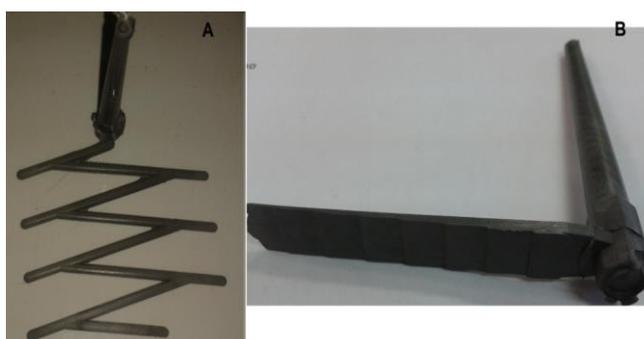


Figura 64- A: Corpo de fluxo ; B: corpo de escadinha.

4.4 PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO OS MICRO COMPONENTES DA PINÇA

Para o processamento dos componentes da pinça de biópsia empregou-se a composição da mistura M1, o material foi injetado no em um molde com o postigo já demonstrado na Figura 47, a máquina utilizada foi a injetora Arburg. O resultado dos ciclos de injeção podem ser vistos na Figura 65. Foi possível a obtenção de todos componentes, se empregando modificações de parâmetros conforme necessário. A carga metálica se mostrou adequada, apresentando um bom fluxo, em todas as cavidades e cumprindo as características descritas em trabalhos anteriores (6). A temperatura de injeção foi de 150 °C e para o molde o molde se estabeleceu 60 °C.

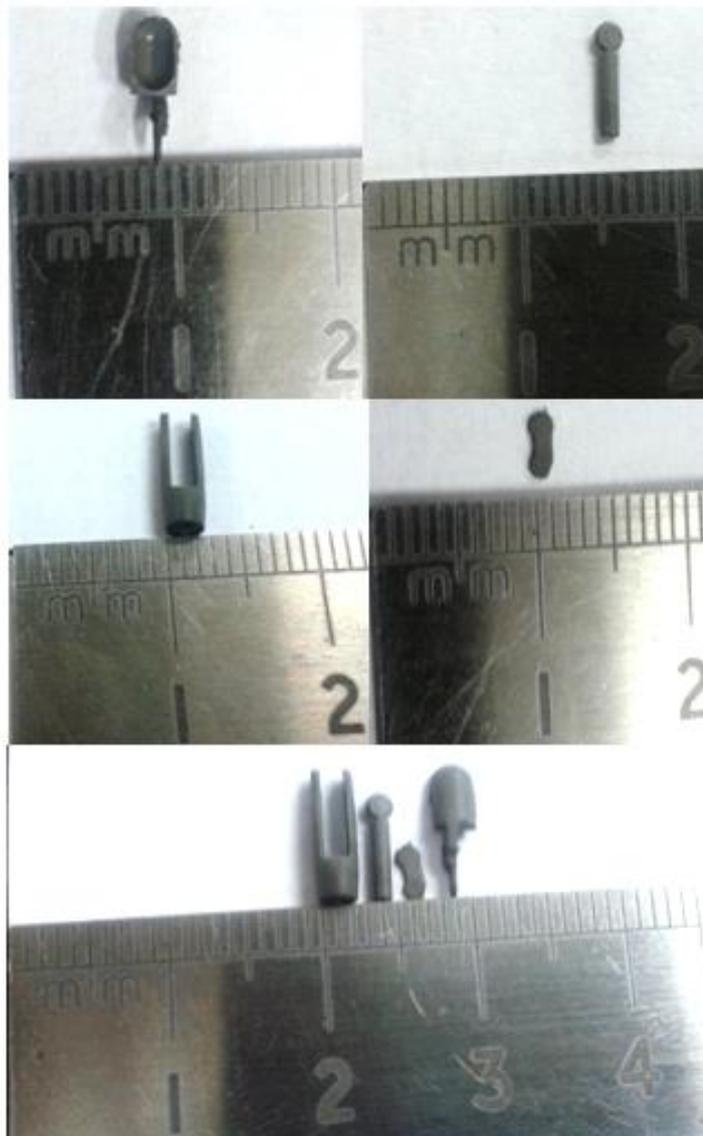


Figura 65 - Componentes da pinça de biópsia injetados com a mistura M1.

As amostras após serem injetadas com a mistura 1 foram visualizadas no MEV, conforme exibido na Figura 66. Afim de verificar o envolvimento das partículas, o quadrado (Figura 66.A) desenhado mostra o local onde foi analisado a fração orgânica, a fração inorgânica e os vazios, destacados na Figura 66.B e Figura 66.C sendo indicados por setas. O material apresentou bom envolvimento e miscibilidade entre a fração orgânica e inorgânica, conforme pesquisas anteriores relatam ser o mais indicado como pode ser observado na Figura 66.D (25).

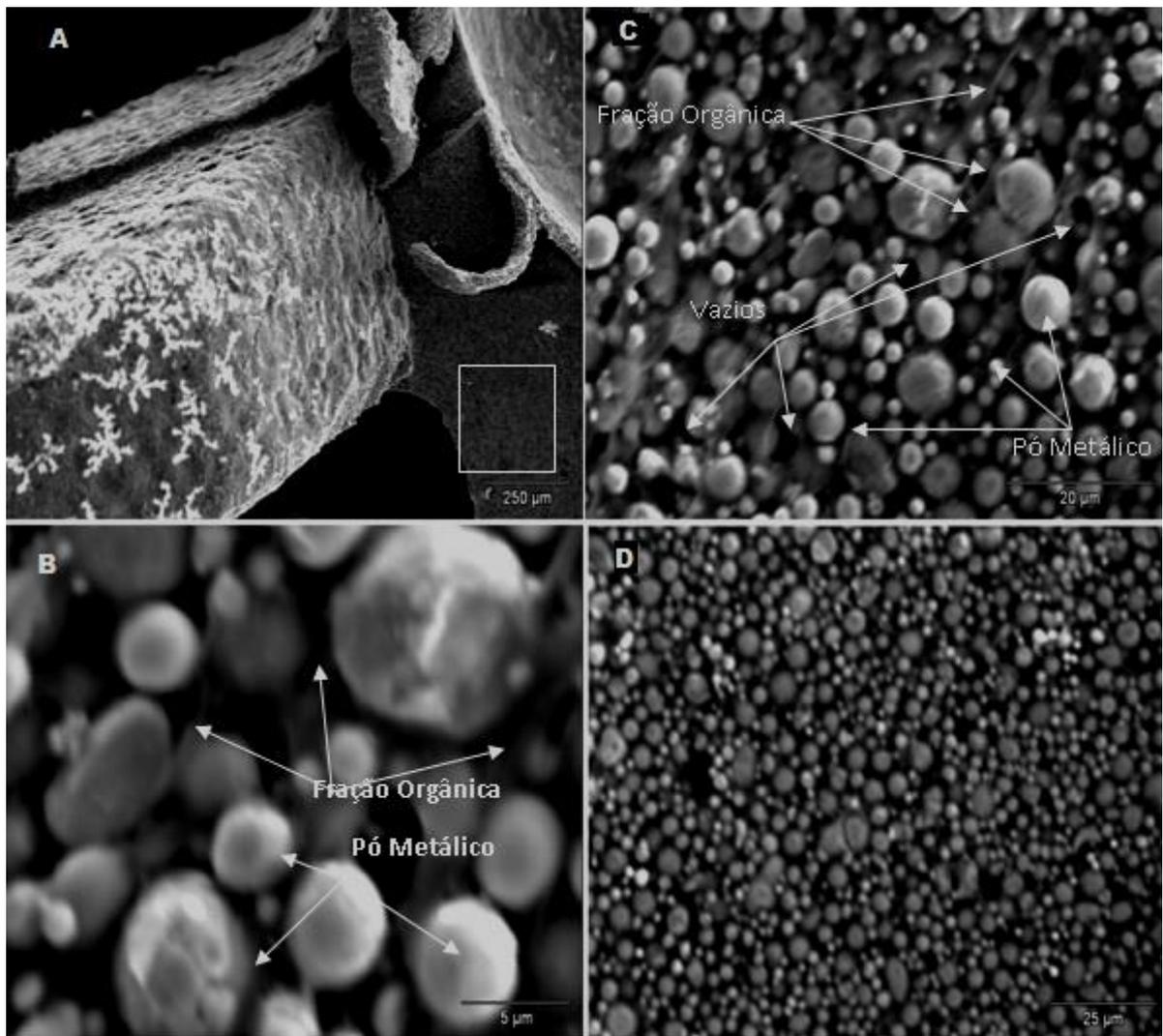


Figura 66 - MEV do componentes injetados com mistura 1.

Quando comparada a mistura M1 com a carga injetável comercializada pela BASF (Catamold® 316L) pode-se notar que o material produzido no LdTM apresentou um melhor envolvimento da fração inorgânica pela fração orgânica, este mesmo ainda mostrou possuir uma melhor homogeneidade de tamanho de partículas empregados nas cargas injetáveis. Outro ponto a ressaltar é que existe a abertura de vazios, assim como nas formuladas no LdTM. Essas constatações podem ser visualizadas na Figura 67.

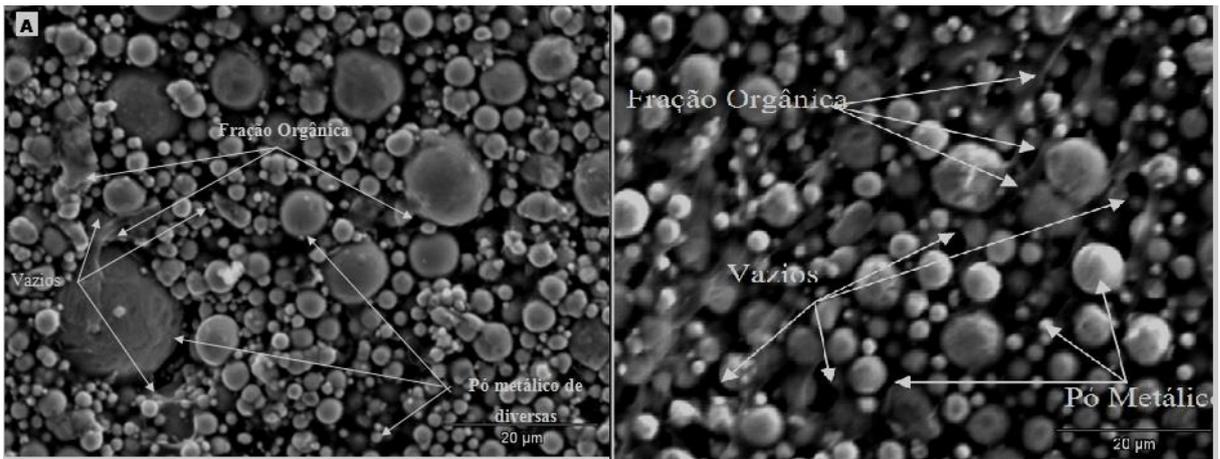


Figura 67- A- MEV do Catamold® 316L Processado; B- MEV do mistura M1.

Foram injetados algumas amostras de todos os componentes da pinça de biópsia, a partir da mistura M1, das amostras obtidas uma parcela destas passaram pelo processo de extração química e os demais foram mantidos sem extração. Os dois grupos formados (extraídas e não extraídas) foram levados para serem analisados por MEV, sendo possível ver abertura na camada superficial de ligante, conforme demonstrado na Figura 68, as setas indicam os vazios deixados pela remoção do ligante.

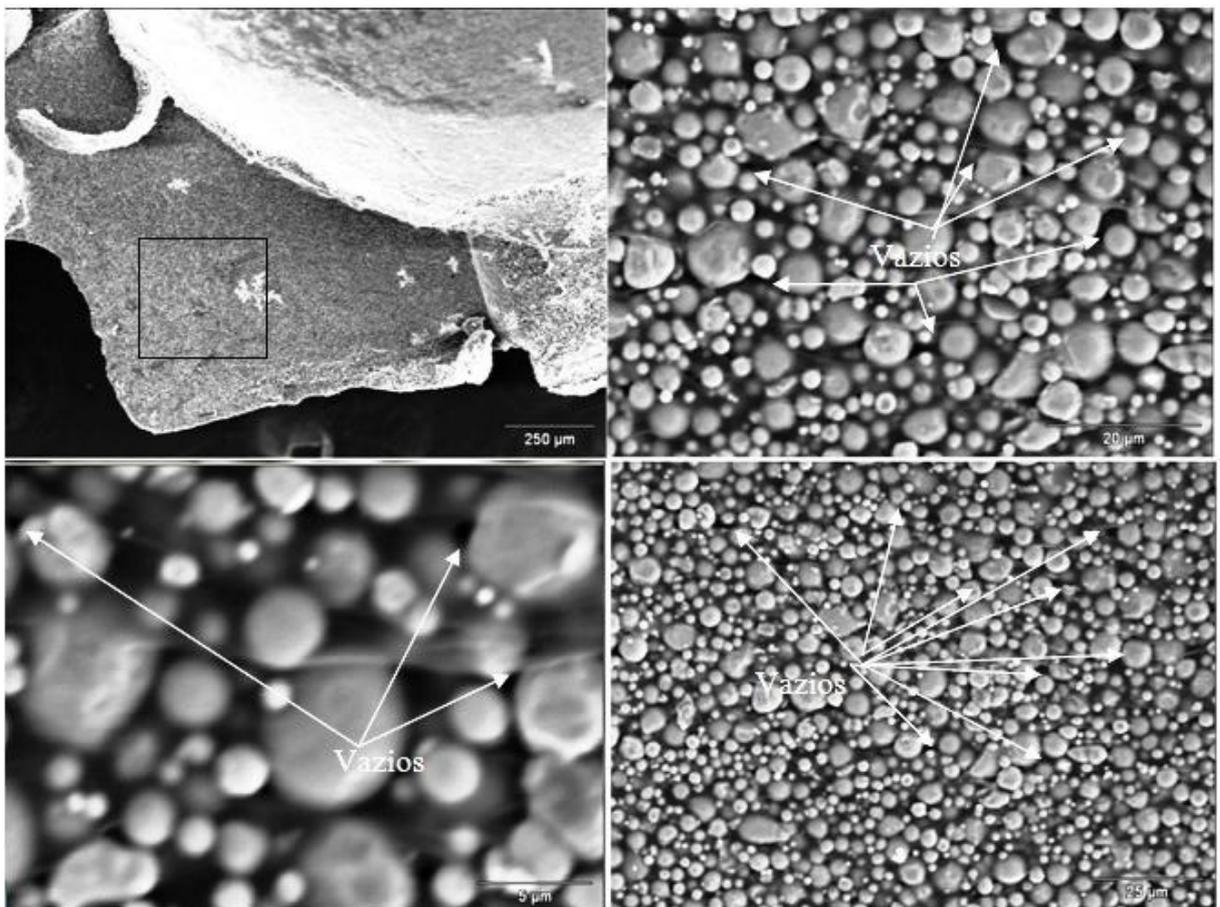


Figura 68 - Componente injetado a partir da M1 e extraído quimicamente.

Amostras do componente 4 obtidas a partir da M1, do conjunto da pinça, foram sinterizados no DSC, conforme o ciclo descrito anteriormente. Os resultados estão expressos na Figura 69 para os componentes que passaram pelo processo de extração química e na Figura 70 para os amostras sem remoção de ligante.

A Figura 69 mostra que peças que passaram pela extração de ligante têm perda aproximada média de 5,75% de material.

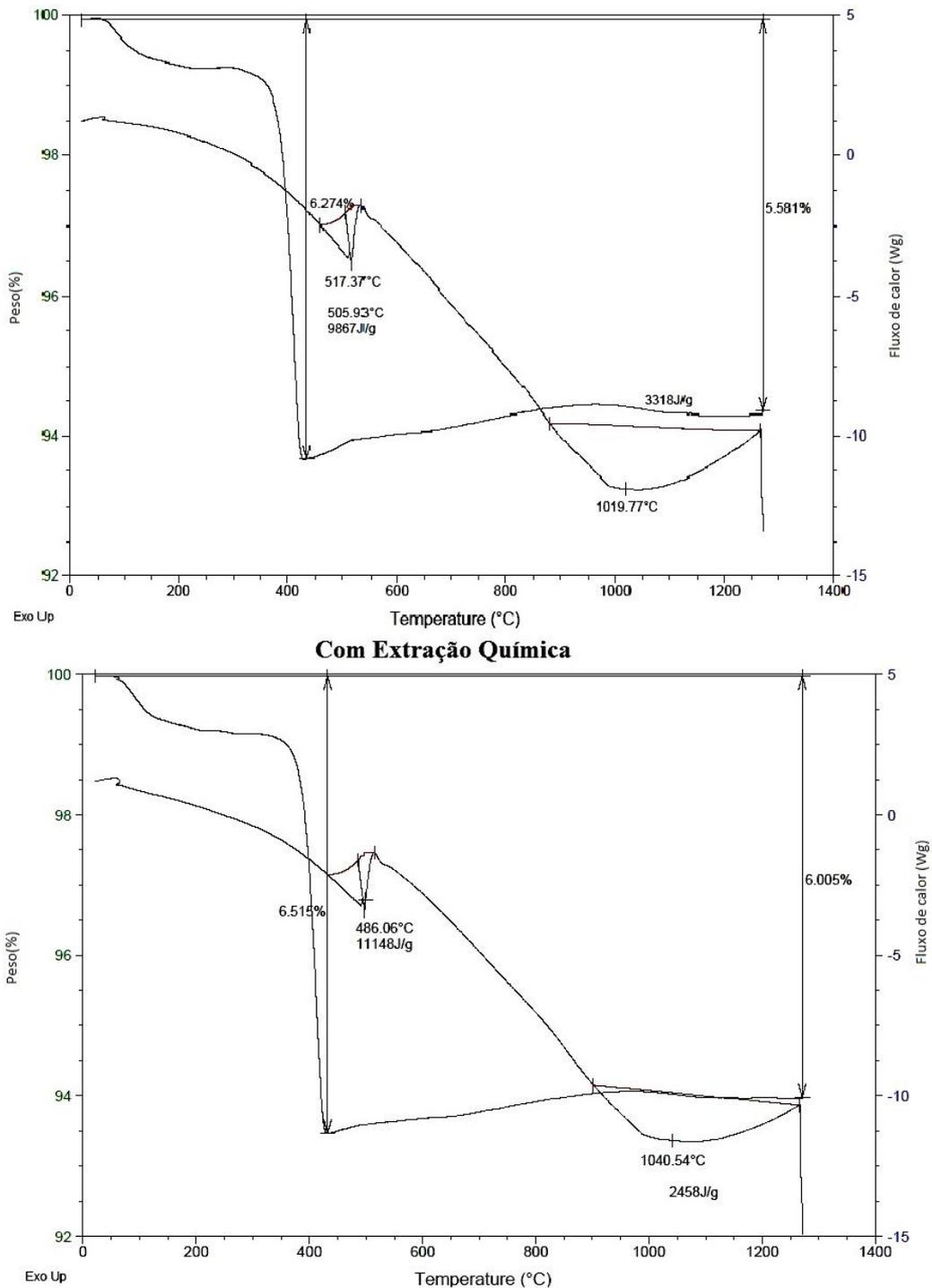


Figura 69 - Peças do componente 4(Biela) sinterizadas no DSC com extração química

As curvas de sinterização das sem extração, podem ser vistas na Figura 70. Estes resultados mostram que os materiais sem extração de ligante têm perda aproximada média de 7,85% de material .

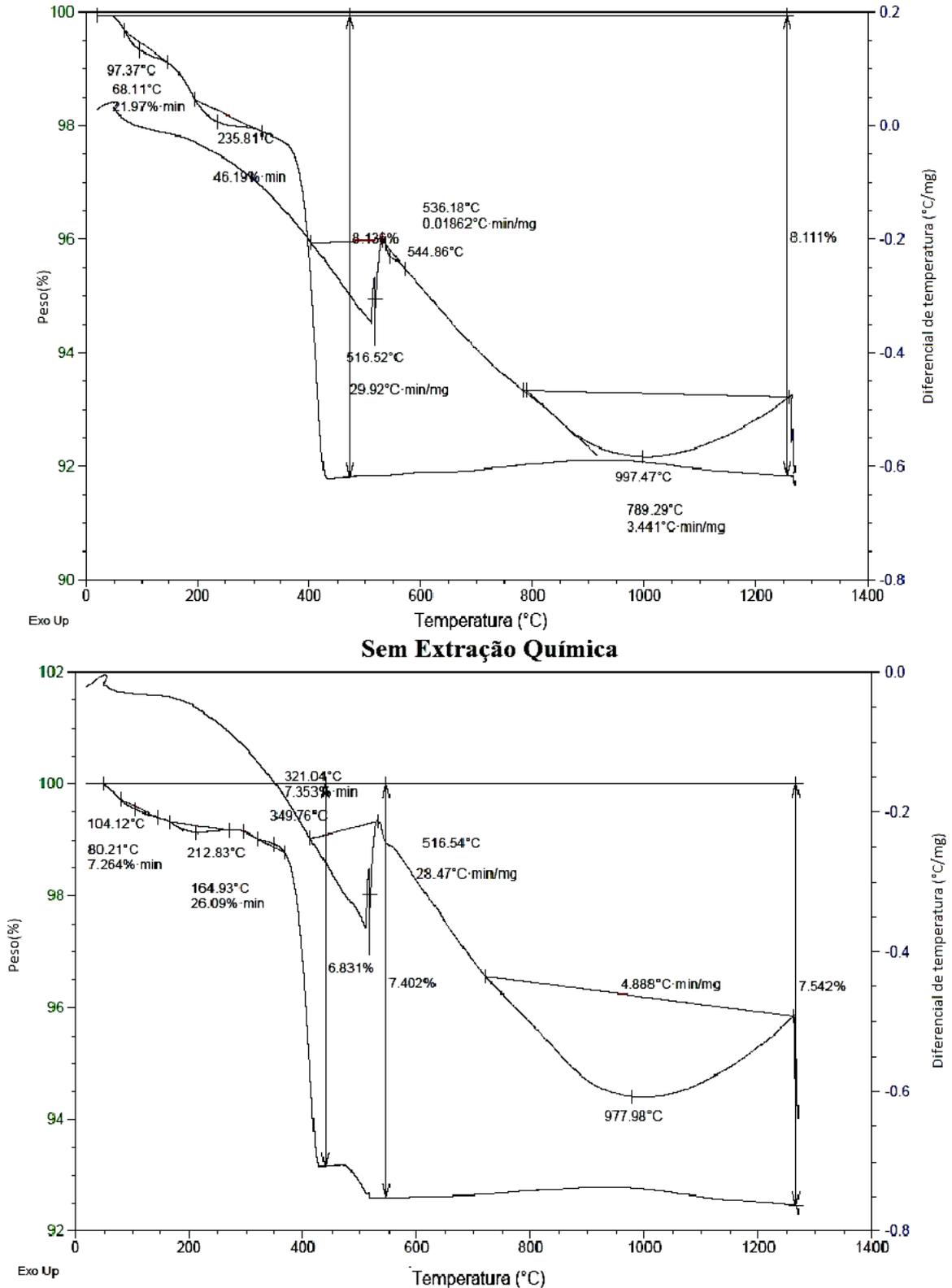


Figura 70 - Peças do componente 4 sinterizadas no DSC sem extração química

Avaliando-se os resultado das amostras dos dois grupos (com e sem remoção química) provenientes do material M1, verificou- se uma variação de extração de ligante alta esta podendo estando esta diferença em aproximadamente 2,6%. Os resultados demonstram que a remoção química com hexano é efetiva, pois diminui significativamente a retirada do veículo polimérico, além de facilitar saída do restante da fração orgânica através das aberturas superficiais.

Uma amostra do componente 4, que foi sinterizado no DSC, podem ser visualizados na Figura 71. Onde se nota sua contração volumétrica comparado a uma peça a verde, a onde se pode verificar o quanto se trata de um componente de dimensões pequenas quando comparado a uma ponde de caneta esferográfica.

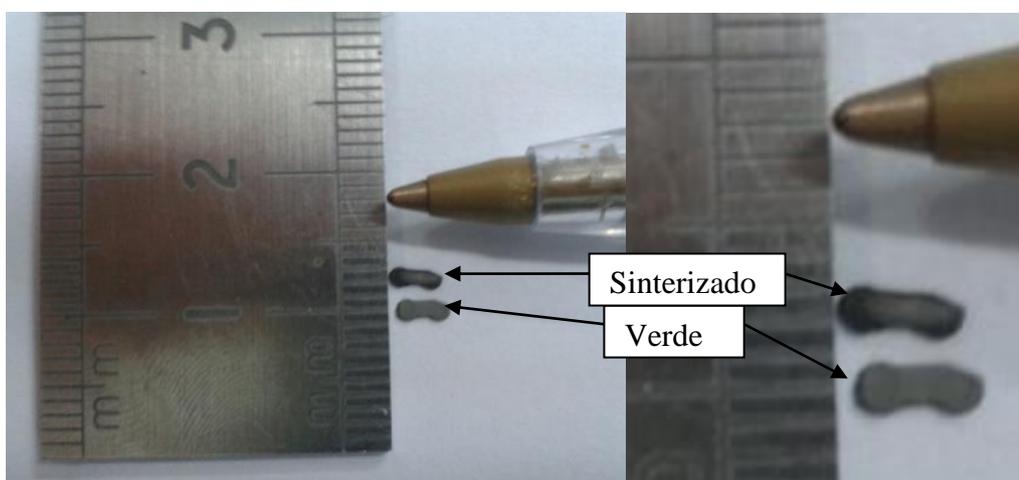


Figura 71- Contração do componente 4 sinterizado no DSC

As peças sinterizadas passaram pelo processo de embutimento e foram realizadas microdurezas em cinco amostras. Uma das amostras analisadas foi processada no DSC sem extração química (SE) e as demais passando pelo processo de extração (CE). Para todas se coletaram os dados, sendo feitas dez medidas e a média destas, os resultados estão expressos na Tabela 19.

Tabela 19 - Microdurezas do componente 4 sinterizados no DSC, utilizando carga de 50g.

Componente 4	Microdureza (HV)
Amostra SE	133,099
Amostra I CE	108,796
Amostra II CE	140,063
Amostra III CE	119,44
Amostra IV CE	152,33

Foi elaborada metalógrafa de uma das amostras. Primeiramente sem ataque químico, a fim de se visualizar a porosidade da amostra, e posteriormente com agente revelador.

A Figura 72 são visualizações da amostra II CE, representadas respectivamente sem ataque (A e D) e com ataque (B e C) aonde se pode identificar a fase austenítica do aço AISI 316L, e a presença de grande quantidade de poros pequenos e bem distribuídos.

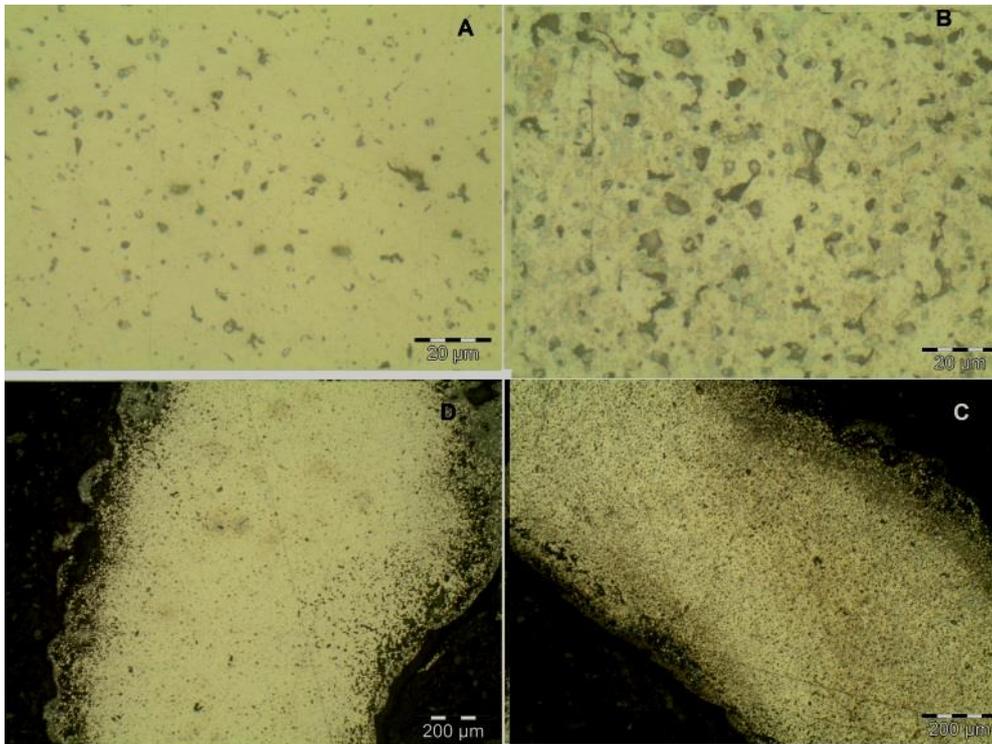


Figura 72- Metalografias dos componentes sinterizados da amostra II CE, A- Material sem ataque; B- Material com ataque; C- Material com ataque; D- Material sem ataque.

Os resultados de EDS e de micrografia feitos nas amostras sinterizadas, mostram que a composição qualitativa está compatível com a fornecida pela Sandvik Osprey, ainda estas análises confirmam que os componentes têm grande percentual de porosidade, porém, a maioria dos poros estão isolados sem conexões entre si, como pode ser visto na 3.

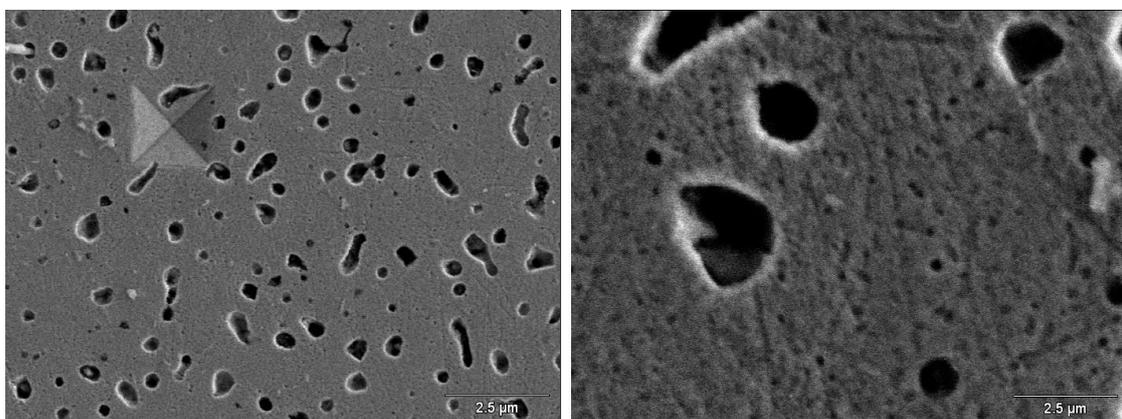


Figura 73- EDS e MEV dos componentes sinterizados

A contração do componente foi dentro do esperado. No entanto, a porosidade se mostrou elevada, porém, os resultados mecânicos se apresentaram dentro do aceitável para ser empregado a uma pinça de biópsia, a dureza ficou próxima a referenciada pela norma NBR 13911, tendo em vista que a norma referência dureza máxima e os demais padrões a instrumentos cirúrgicos normatizados por essa mesma NBR, sem oferecer risco deste material se romper durante seu manuseio no corpo do paciente, porém é reconhecida a importância do controle de carbono residual.

A análise para se averiguar o carbono residual, além de hidrogênio, nitrogênio e enxofre (CHNS), presente nas amostras foi feita e seus valores estão expressos na Tabela 20. Os resultados demonstram peças que foram extraídas quimicamente, tem significativa queda do percentual de carbono (C), quando comparado ao material a verde ou ao que passou unicamente pela extração térmica, diminuindo assim a chance de formação de carbonetos de cromo, estes formados durante o resfriamento lento entre as temperaturas de 800°C e 500°C, a onde o carbono precipita para o contorno de grão.

O material apresenta uma queda na quantidade de carbono passando a ter 0,37% de C no componente residual, porém, ainda não está atendendo as especificações. Esse fato se tornou preocupante, pois, com esse índice de carbono, a possibilidade de formação de carbonetos de cromo na superfície da peça pode aumentar os índices de corrosão.

Tabela 20- Resultados de CHNS

Amostra	%N ₂	%C	%S	%H ₂
Peça a verde	0,28	7,59	0,74	1,63
Peça sinterizada com extração térmica	0,14	0,88	0,36	0,53
Peça sinterizada com extração química e térmica	0,1	0,37	0,27	0,33

Afirmações retratadas em pesquisas anteriores, citam que para ocorrer uma remoção de ligante adequada, deve-se aplicar uma taxa lenta de extração do material, pois esta retirada da fração orgânica terá influência direta na quantidade de resíduos dos polímeros ao fim do processo de sinterização (66; 67). A quantidade de C residual ao término da sinterização, sem a extração química (0,88%), revela que o material está acima do recomendável para materiais biocompatíveis (0,05%), porém, se executar-se a remoção química e posteriormente a térmica.

Uma alternativa para solucionar esse problema foi encontrada em trabalhos realizados anteriormente a partir do processamento de materiais em reatores a plasma, tanto para remoção quanto para sinterização (69; 75; 76; 79). É relatado em trabalhos anteriores que o

processamento em ambiente plasmático é possível obter uma minimização das quantidades de carbono residual, além de melhorar as propriedades superficiais do componente processado.

Por se tratar de uma composição de ligante que ainda não havia sido processada em reatores a plasma, não se existia embasamento teórico sobre quais os parâmetros de processamentos seriam utilizados para extração e sinterização em meio plasmático, motivo este pelo qual foram utilizadas diferentes temperaturas. Após cinco ciclos realizados nos reatores da UFSC não se obtiveram os parâmetros apropriados para serem utilizados na extração do ligante, os ciclos empregados na pesquisa estão demonstrados na Tabela 10.

Os componentes maiores (corpos de tração, compressão, flexão, anel de Rowland e o corpo de prova de escalonamento), mostraram deformações (bolhas, rachaduras e rechupes), conforme demonstrado na Figura 74. Optou-se por injetar o anel de Rowland, neste trabalho mesmo que não tenha sido feita a caracterização magnética do material, pois este permite visualizar distorções de dimensional com maior facilidade. As defeitos e distorções ocorreram devido ao polímero não ter sido removido lentamente.



Figura 74 - Peças deformadas extraídas no plasma

Os componentes da pinça apresentaram alguma deformação inicialmente nos ciclos 1,2 e 3, porém, nos ciclos 4 e 5 não apresentaram qualquer deformação, como pode ser visto na comparação das peças sintetizadas obtidas no ciclo 1 e ciclo 4. A distorção pode ser visto na Figura 75, sendo circulado os pontos onde está aconteceu. A distorção dimensional menor ou inexistência da mesma nos componentes da pinça é explicado por pesquisas anteriores(71). Estas afirmam que quanto menor o caminho para o ligante percorrer durante a extração, mais rápido será a sua retirada.

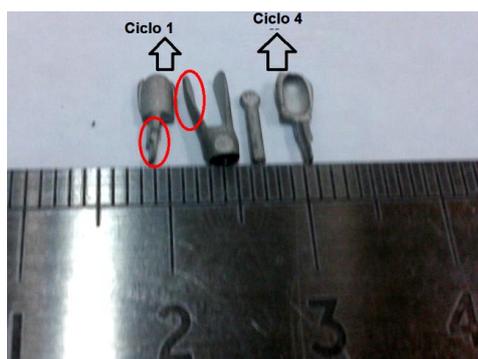


Figura 75 - Diferença das peças pinça de biópsia extraídas no ciclo 1 e 4

Em todos os ciclos voltados a extração (ciclos 1,2,3 e 4) o patamar de temperatura de final de processo utilizada foi de 750°C. A fim de garantir uma pré-sinterização onde acontece o pré-ligamento das partículas (empescoçamento) conforme demonstrada na Figura 76.

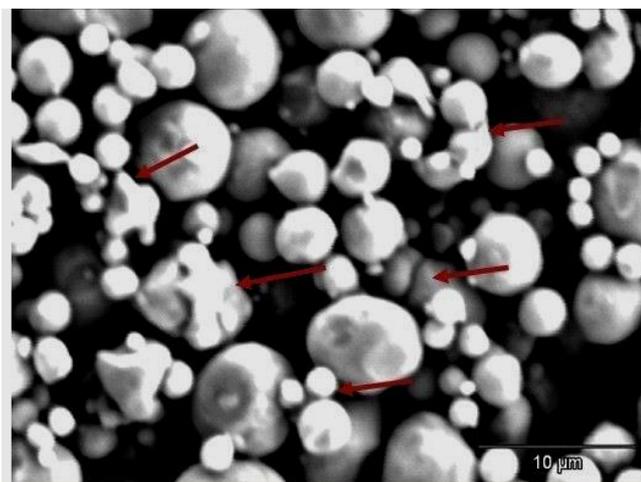


Figura 76 - Formação do pescoço entre as partículas nas amostras extraídas no plasma

As análises dimensionais do anel de Rowland dos componentes verde e sinterizados nas múltiplas condições estão apresentados na Tabela 21, obtendo os melhores resultados para amostras 1200°CII.

Tabela 21- Comparação das amostras a verde x sintetizadas do anel de Rowland.

Amostra de anel de Rowland	Ø ext. (mm)	Ø int. (mm)	Esp.(mm)	Massa (g)	Vol. (cm ³)	ρ (g/cm ³)
Media dos Verde	41,68	34,68	3,45	5,77	1,17	4,94
Media das 1200 °CII	31,9	28,55	3,616	5,35	0,86	6,221
Verde x1200 °CII	-23,46	-17,69	4,76	-7,28	-26,39	25,96
Media das 1250 °CII	35,31	28,03	3,31	5,284	0,99	5,337
Verde x1250 °CII	-15,28	-19,19	-4,10	-8,42	-15,26	8,06
Media das 1300 °C	35,59	27,97	3,32	5,188	0,97	5,348
Verde x1300 °CII	-14,61	-19,36	-3,81	-10,09	-16,98	8,28

As demais amostras dos componentes maiores, não foram possíveis após o processamento, pois estes exibiram deformações, optando-se por executar somente medições de densidades por temperatura de processamento. Os resultados das densificações dos materiais processados foram comparados com a densidade do material extrudado ($7,93\text{g/cm}^3$), os resultados obtidos podem ser visualizados na Tabela 22.

Tabela 22- Densidade do material sinterizado X temperatura de sinterização

Temperatura de sinterização	Processo de sinterização	Densidade (g/cm^3)	% de Densificação
1200 °C	Plasma	6,21	78,31%
1200 °C	Vácuo	5,55	69,99%
1250 °C	Vácuo	5,73	72,26%
1300 °C	Vácuo	7,055	88,96%

A melhor densidade encontrada foi para o material sinterizado à vácuo em um forno convencional 1300 °C, o segundo melhor resultado foi o material sinterizado a plasma a 1200 °C.

A Figura 77 mostra um comparativo das peças sinterizadas e das peças verdes, onde se pode ver que houve uma boa retração dos componentes. Nesta mesma figura ainda fica claro a deformação encontrada para os componentes maiores.



Figura 77 - Peças sinterizadas comparadas as peças a verde; A - corpo de tração; B-Corpo de flexão e C - Anel de Rowland.

Na Figura 78 apresentam-se as imagens de alguns componentes da pinça. Pode-se ter uma ideia das dimensões e ainda se pode ter um comparativo de peças do componente 3 (concha da pinça) estando uma dela (Figura 78.D) extraída quimicamente sem modificação de dimensões e outras duas já sinterizadas.

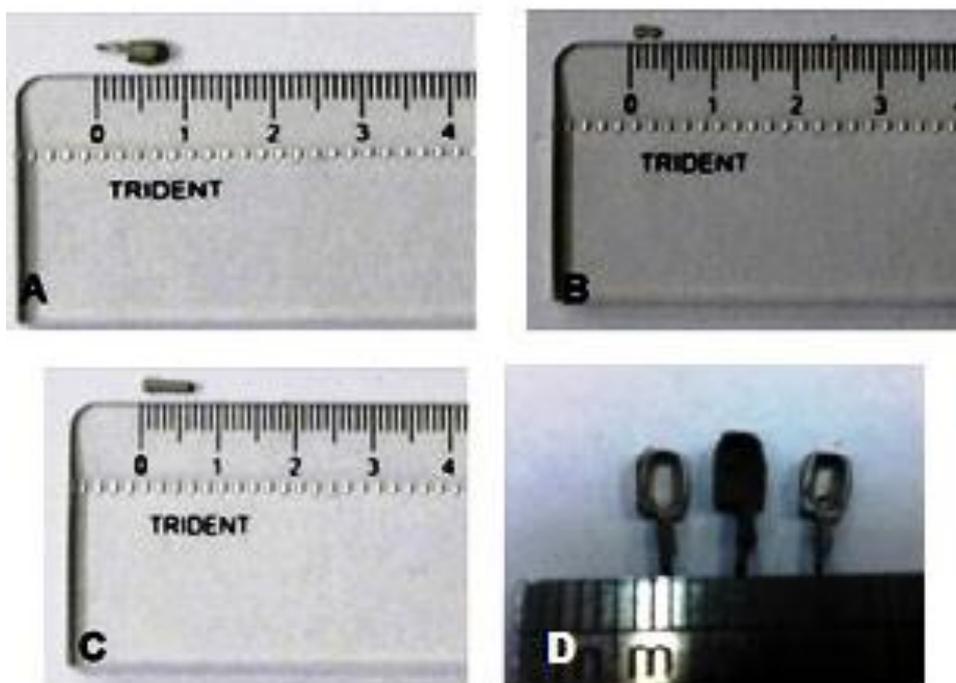


Figura 78 - Componentes da Pinça Cirúrgica ; A- Componente 3 "concha da pinça", B - Componente 4 "biela"; C- Componente 1 Eixo ; D- Comparativo de dimensões do componente 3

As medidas de dureza foram realizadas para as amostras que tinham áreas úteis para execução do ensaio, a escala utilizada foi a Rockwell B, o comparativo dos resultados por temperatura e meio de obtenção estão expressos na Tabela 23.

Tabela 23- Resultados de durezas X processo de Fabricação

Temperatura de sinterização	Processo de fabricação	Densidade (g/cm ³)	Dureza HRB
1200 °C	Sinterização Plasma	6,21	43,13
1200 °C	Sinterização Vácuo	5,55	44,33
1250 °C	Sinterização Vácuo	5,73	67,08
1300 °C	Sinterização Vácuo	7,06	55,17
Comercial	Extrudada	7,93	80

Os resultados dos ensaios microestruturais realizados nas amostras processadas no reator a plasma podem ser vistos na Figura 79 e no Apêndice B -Metalógrafas, as imagens mostram que o tamanho de grão ficou entre 30 e 50µm nas amostras sinterizadas.

Para a amostra injetada se verificou que o tamanho de grão é bem menor em relação ao material comercialmente vendido. Pode-se verificar a diminuição da porosidade conforme se aumenta a temperatura de sinterização. A amostra 1250 °C II apresentou a menor quantidade de poros e a melhor distribuição destes ao longo da peça.

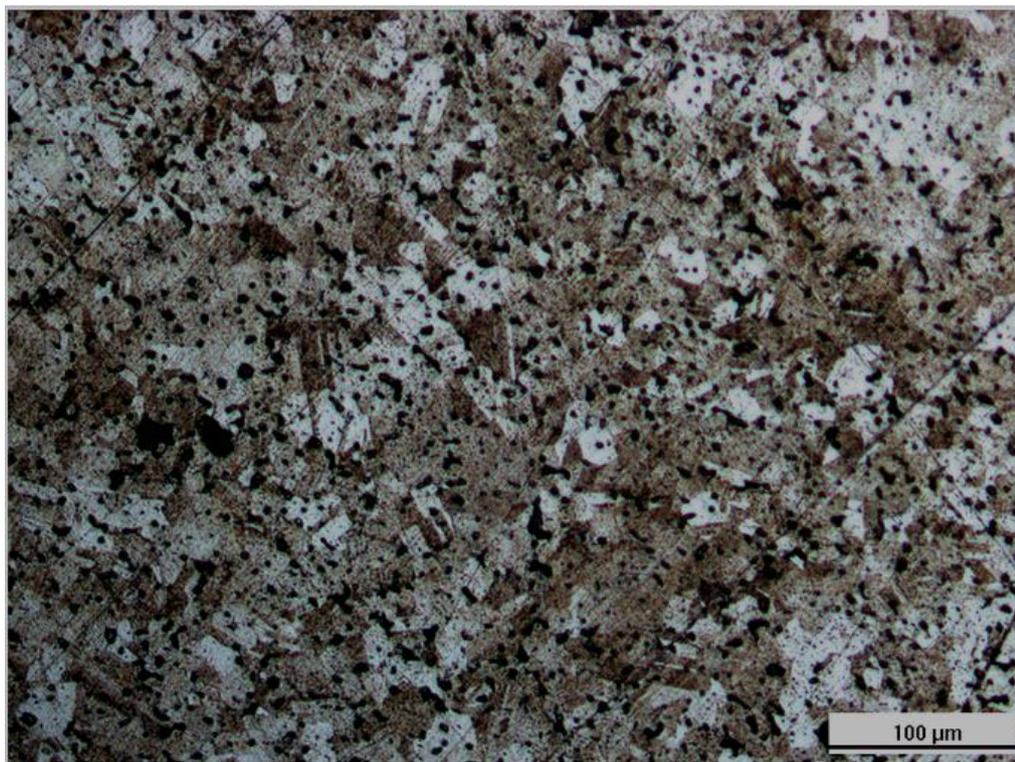


Figura 79 - Amostra 1250 °C II atacada com Marbol.

Após as análises metalográficas foram realizadas as microdurezas das amostras embutidas, conforme demonstradas na Tabela 24, os resultados estão bem próximos e, algumas vezes, mostrando valores superiores ao material comercialmente vendido.

Tabela 24 - Tabela dos resultados da microdureza das amostras

Amostras	1200 °C I	1200 °C II	1250 °C I	1250 °C II	1300 °C	Comercial
Média 1	197,08	163,10	136,91	144,89	207,64	168,59
Média 2	157,16	151,51	115,64	139,00	244,99	136,91
Média 3	125,1	167,00	129,31	150,49	156,43	211,59
Média 4	128,76	166,19	146,17	168,99	225,15	144,57
Média	152,02	161,95	136,01	150,84	208,55	165,40

A análise de carbono residual, via equipamento elementar Vario Max CN, mostrou uma considerável redução quando comparado com o material extraído e sinterizado em um forno convencional. Nesta etapa se verificou a quantidade de carbono do pó metálico recebido, comparado com o material extraído via meio plasmático e sinterizados. Obtendo-se como resultado 0,08% de C, este valor está acima das especificações exigidas para o material aço inox AISI 316L voltados para implantes, que por norma não pode conter um teor maior que 0,03% max. Os resultados de N₂ caíram drasticamente com uma correta retirada do ligante. Após a extração não se altera a quantidade de C, existindo um leve aumento da quantidade de H₂ em relação ao pó. Porém, em relação à sinterização convencional existe uma drástica

queda do H₂ residual do ligante. O percentual enxofre encontrado foi bem mais baixo que na sinterização convencional estes dados podem ser visualizados na Tabela 25.

Tabela 25 - Níveis de CNHS dos material processados via meio plasmático e do pó puro.

Amostra	N ₂ %	C %	H ₂ %	S%
Pinça sinterizada 1200 °C II	0,02	0,12	0,13	0,08
Pó de AISI 316L	0,19	0,08	0,11	0,08
Componente Extraído a plasma e pré-ligado a 750 °C	0,16	0,12	0,10	0,08

Os resultados de queima do material no espectrômetro de emissão ótica para a amostra comercial foram feitas duas medidas pois este mostrou homogeneidade e regularidade nos seus resultado, já o material injetado foram cinco medidas pois houve grande variação nas suas primeiras medidas. A Tabela 26 traz os valores medidos encontrado por essa técnica. Alguns elementos como o C se aproxima do resultado do elementar que foi de 0,12% e outra 0,093%. O N₂ encontrou-se com o mesmo valor, porém, para os valores de S existiu uma grande discordância entre as técnicas. O valor de H₂ não é possível medir através da técnica de Espectrometria de emissão ótica. Se for comparado entre o material comercial e injetado nota-se algumas diferenças nas composições, devendo-se dar destaque para o aumento no material comercial obtido pelo processo de conformação de extrusão de Mn e V e para diminuição de Cr e Ni .

Tabela 26- Medias dos resultados das análises do espectrômetro comparação entre material injetado e extrudado.

Composição química	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Al	Cu	Co	Ti	Nb
316L Injetado da sandvik	0,093	0,78	1,3	-	0,01	18,1	10,4	2,15	0,03	0,1	0,05	0,01	-
316L Conformado por extrusão	0,102	0,47	1,71	-	0,02	17,9	10,1	2,25	0,02	0,06	0,06	0,01	0,01

Composição química	V	W	Pb	B	Sb	Sn	As	Bi	Ta	Ca	Se	N	Fe
316L Injetado da sandvik	0,04	0,03	0,01	0,01	0,03	0,01	0,09	-	-	-	0,15	0,02	~66,6
316L Conformado por extrusão	0,076	0,03	0,01	0,01	0,03	0,01	0,09	-	-	0,02	0,13	0,04	~66,9

Como ainda o nível de C encontrado está alto, decidiu-se realizar os ensaios de corrosão para se verificar a resposta dos componenetes injetados submetidos ao meios altamente corrosivos. Com isso, se pode verificar se houve uma real formação de carbeto que influenciam na degração rápida do material.

Os resultados da polarização potenciodinâmica, utilizando o meio de 0,1M de NaCl, podem ser visualizados na Figura 80 e inseridas no individualmente no apêndice C, os meios foram escolhidos com base em trabalhos anteriores. O intervalo de varredura variou de - 0,5 a + 1,0 V.s⁻¹ a partir dos potenciais de corrosão do componente. Em todos os ensaios a taxa de varredura de 0,002 V.s⁻¹, o passo utilizado foi de 0,0003 V.s⁻¹, procedimento e meio baseado em trabalhos anteriores (93).

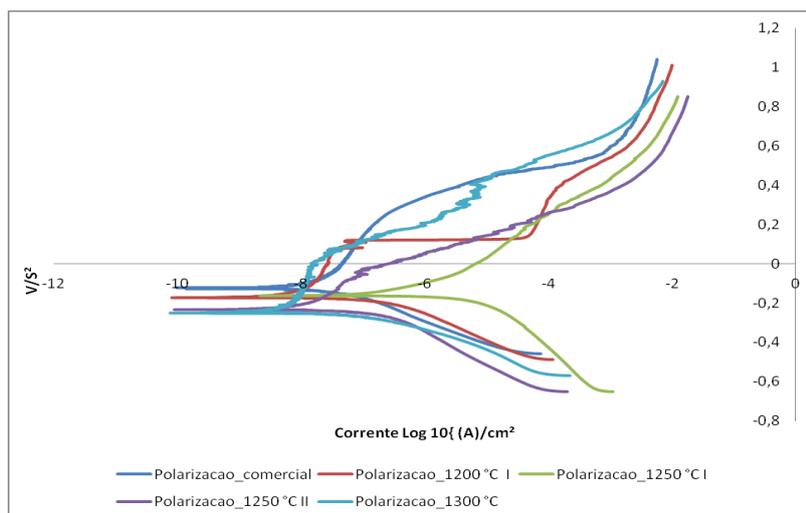


Figura 80 - Curvas de polarização potenciodinâmica para meio 0,1M NaCl

Pode-se verificar que a velocidade de corrosão da liga AISI 316L dos materiais sinterizados gerou grandes diferenças quando comparado ao aço extrudado da mesma liga, fato este que contrasta com as afirmações fornecidas por pesquisas anteriores (103) afirmando que a porosidade está ligada diretamente com a pior performance para corrosão localizada, porém, foi visto que os materiais aqui testados têm maior porosidade do que os materiais pesquisados por este autor. O que se verificou foram poros interconectados, como na amostra 1250 °C I, que pioram sua performance, bem como, a formação de carbeto na superfície, esses resultados estão baseados em MEV/EDS realizados neste trabalho. A taxa de corrosão do material extrudado, está mais próximo a comparada por esse mesmo autor, que demonstra a eficiência da extração via meio plasmático. O potencial de pite está muito próximo ao encontrado por trabalhos anteriores (100), que demonstra que os resultados são válidos e animadores para a aplicação desejada.

A polarização potenciodinâmica com meio 0,5M H₂SO₄, que está demonstrada na Figura 81, as curvas individuais estão presentes no apêndice D, que é um meio ácido, utilizado para verificar o meio de potencial de pite e velocidade de corrosão, sendo muito próximas todas as amostras, o que demonstra a viabilidade da pesquisa e produção de componentes via MPI, procedimento e meio baseado em trabalhos anteriores (93).

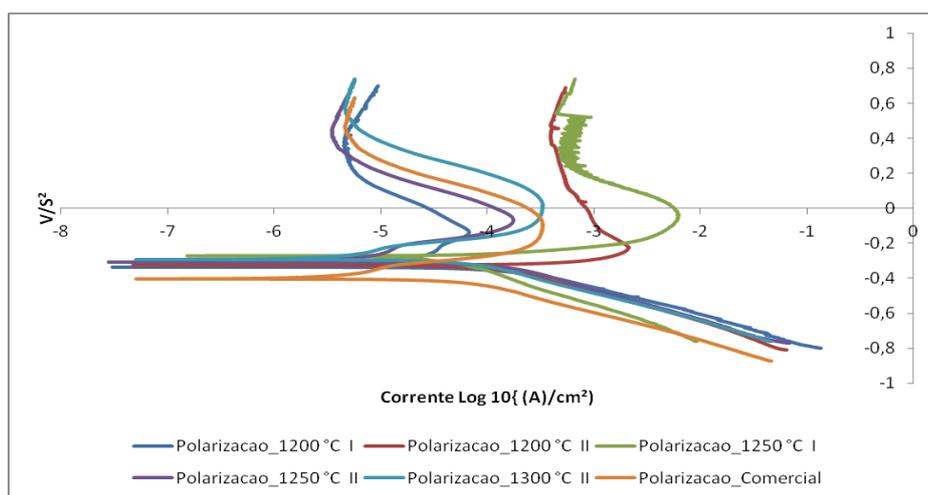


Figura 81 - Curvas de polarização potenciodinâmica para meio 0,5 M H₂SO₄

As amostras submetidas a polarização em NaCl e H₂SO₄ foram visualizadas no microscópio óptico, sem que estas recebessem nenhum tratamento posterior, a fim de se observar as marcas de pite da corrosão nas amostras submetidas aos ciclos. As metalográficas das amostras imersas em solução de NaCl, podem ser observadas na Figura 82, nesta se pode visualizar que a amostra comercial e a sinterizada a 1200 °C no forno convencional se mostraram muita similaridade em que os pites iniciam nas imperfeições e discontinuidades, mostrando pouco resultado da degradação do material.

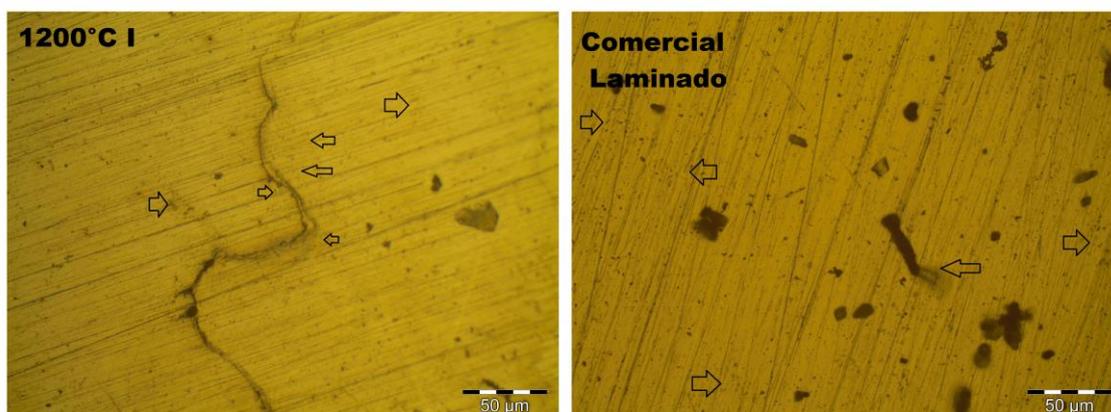


Figura 82 - Visualização do Microscópio óptico das amostras em meio NaCl comercial e sinterizada a 1200°C em forno a plasma

A Figura 83 mostra a amostra a amostra processada a 1300°C processada em um forno convencional sob atmosfera de vácuo.

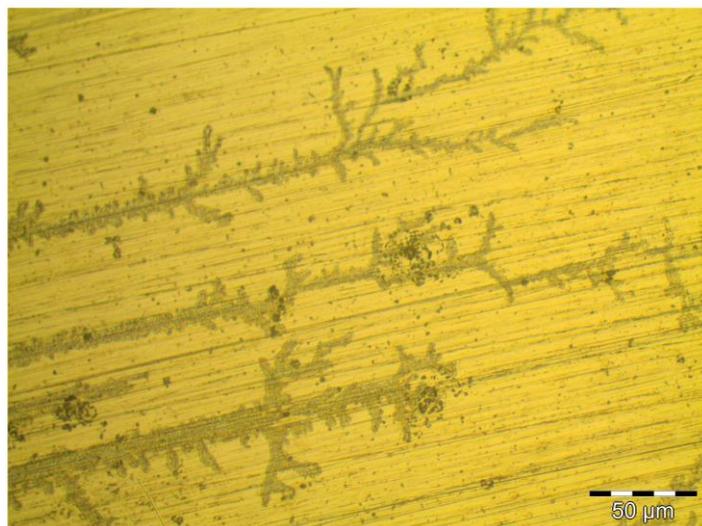


Figura 83 - Visualização do Microscópio óptico das amostras em meio NaCl sinterizada a 1300°C em forno convencional a atmosfera d e vácuo.

As Figuras 82 e 83 apêndice E mostram que ocorreu uma grande quantidade pites e aparentemente estes têm início, preferencialmente, nas descontinuidades do material. Na amostra 1300 °C atacada com NaCl, formando veios de carbonetos nos contornos de grão, que indica a temperatura em questão, existe uma forte migração de carbono para o contorno de grão formando Cr₂₃C₆, que demonstra a fragilização do material nas condições agressivas e principalmente em meios airados.

A Figura 84 e no Apêndice E que são as imagens metalográficas após a realização dos ciclos de polarização em solução de ácido sulfúrico (H₂SO₄), confirmam que a pites iniciam nas descontinuidades do material, porém, nessa condição aparentemente há reconstituição da camada passivam-te na superfície do componente.

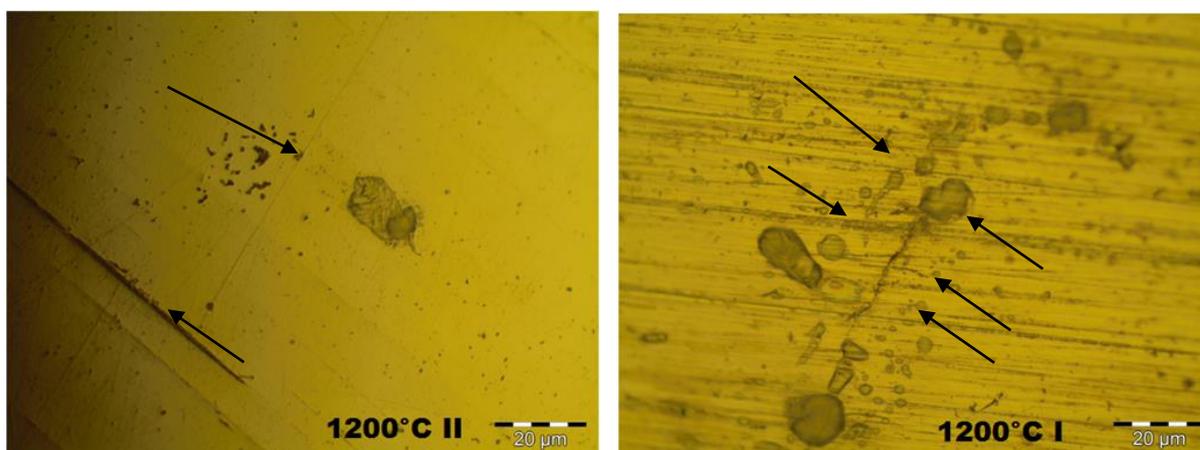


Figura 84 - Visualização do Microscópio óptico das amostras em meio H₂SO₄

Podendo se destacar a diferença de resultados da reação do material a ser processado a plasma quanto ao material processado em atmosfera de vácuo em forno convencional, as amostras a plasma responderam muito bem a corrosão sofrendo muito pouco ataque do meio ácido enquanto a amostra sinterizada a vácuo em forno convencional sofreu uma degradação acentuada.

Para análise da corrosão generalizada, foi proposta uma imersão dos componentes da pinça para se visualizar a reação da quebra do filme passivo. Através da Figura 85 é possível visualizar algumas das amostras sinterizadas sobre diversas condições, imersas em meio agressivo de base forte com 3,5% NaCl, comparando com tempos distintos de permanência das amostras em suas células de corrosão. A Figura 85 mostra o comparativo da primeira e segunda semana de experimento. É possível visualizar a evolução da degradação, se notando a formação de partículas de sal a partir da segunda semana, o que se pode notar é que a amostra 1200°C II apresentou melhores resultados nos testes em resposta ao meio agressivo, tendo os piores resultados as amostras 1300 °C e 1250 °C I.

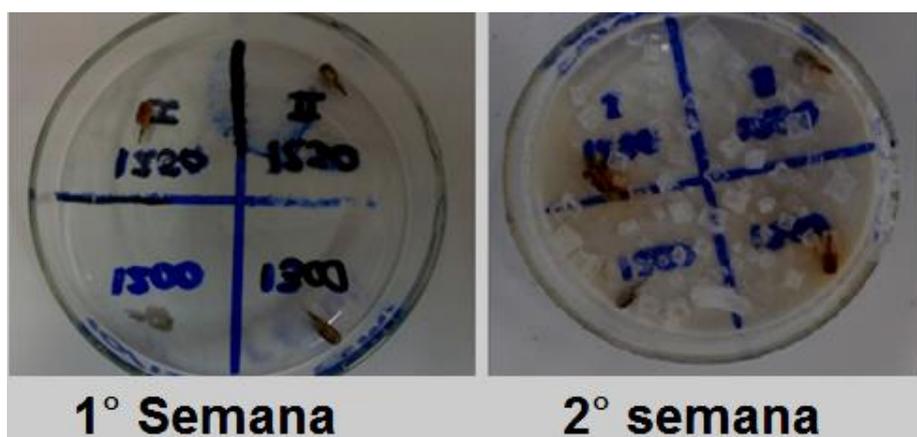


Figura 85 - Respostas dos componentes nas duas primeiras semanas a corrosão generalizada.

Através da análise das amostras é possível se afirmar que quebra da continuidade da camada passiva, propicia a aceleração da degradação, uma grande quantidade de poros faz com que existam uma descontinuidade no filme passivo caso do corpo analisado 1250°C I, a formação de carbonetos ocasionados através da migração do carbono para o contorno de grão esse caso foi evidenciado no corpo de 1300 °C, a partir destas constatações é possível afirmar, que este material se for processado desta forma e submetido a longo tempos em um meio agressivo como no interior do corpo humano, apresentará uma liberação de Cr e Ni no organismo substancias nocivas ao corpo.

Os componentes foram observados durante o período de quatro semanas se observando a degradação, se mostrando um ataque apenas superficial nas amostras, como

pode ser visto na Figura 86 nas amostras sinterizadas a plasma 1200 °C, os componentes submetidos a meios agressivos não apresentam início de corrosão.



Figura 86 - Respostas dos componentes após quatro semanas a corrosão generalizada.

As amostras que passaram pelo processo de corrosão generalizada foram encaminhadas juntamente com uma amostra sinterizada a plasma 1200 °C para análise de MEV e EDS.

Os materiais sinterizados a plasma se mostraram algumas formações de fases distintas estas estão demonstradas na Figura 87. Existe uma formação de uma fase distinta preferencialmente nas extremidades das ligações das partículas de pós, próximos dos locais de deformação de poros, essa fase é Ferrita δ , esta é uma fase que leva o enfraquecimento da liga em termos de corrosão e podendo ainda ser carbonetos de cromo.

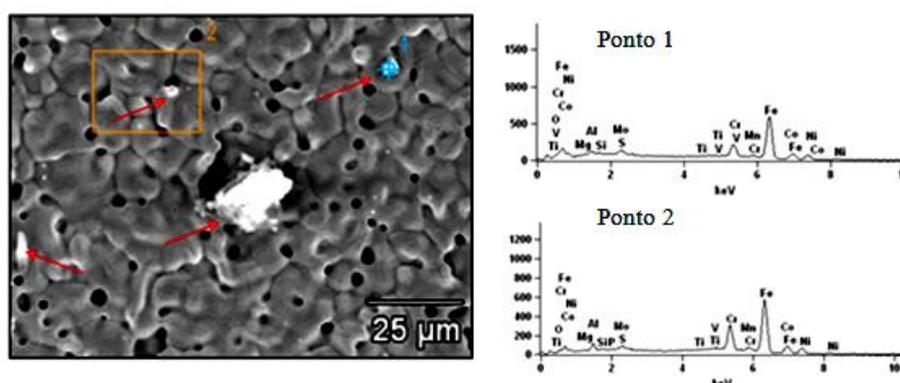


Figura 87 - MEV da amostra sinterizada a plasma 1200 °C II

Pela análise qualitativa feita através da técnica de EDS a onde os valores estão mensurados em percentuais, os elementos químicos demonstrados na Tabela 25. A quantidade de carbono não foi medida devido a pulverização das amostras, terem sido feitas com o mesmo material, portanto esse valor foi ignorado o que causa um erro, bem como foram sugeridos elementos que não fazem parte da composição do AISI 316L, que comprova que a análise é meramente qualitativa e não pode ser utilizado o valor em quantidades. Os valores

percentuais encontrados, apontam que se trata de pontos de Ferrita δ , pois se fossem carbonetos de cromo o nível de Cr seria extremamente alto.

Tabela 27 - Análise qualitativa da amostra 1200 °C II via EDS

	O	Mg	Al	Si	P	S	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Mo
Ponto 1	4.94	0.00	2.23	0.27	0.00	0.67	0.00	0.00	10.57	1.30	62.89	2.74	10.41	3.98
Ponto 2	1.82	0.00	3.94	0.31	0.00	0.00	0.14	1.39	15.87	0.99	60.72	4.06	7.97	2.79

Utilizando o MEV foi possível se verificar que as conchas (componente 3) analisadas, após a sinterização apresentaram uma falha no cabo do mesmo, provavelmente esta tende a ser devido a uma falha durante o processo de injeção, que está demonstrada com as setas na Figura 88. Essa descontinuidade é uma provável fonte iniciadora da degradação do material.

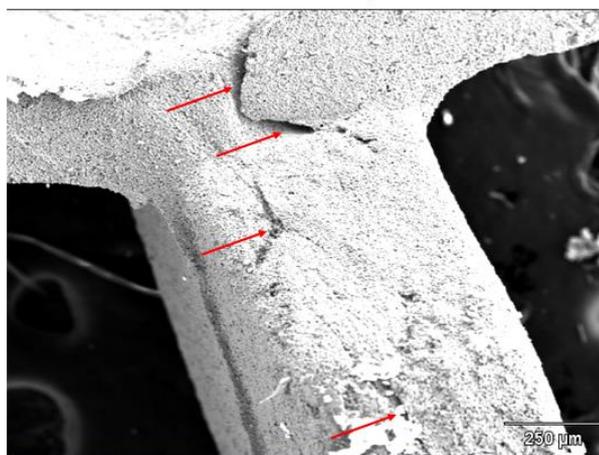


Figura 88 - MEV da falha encontrada no cabo do componente 3.

A amostra 1200 °C II submetida a solução de 3,5% NaCl após uma semana já apresenta pontos onde o meio proporcionou maior agressão, como pode ser observado na Figura 89, justo na descontinuidade do material, onde se formava a Ferrita δ .

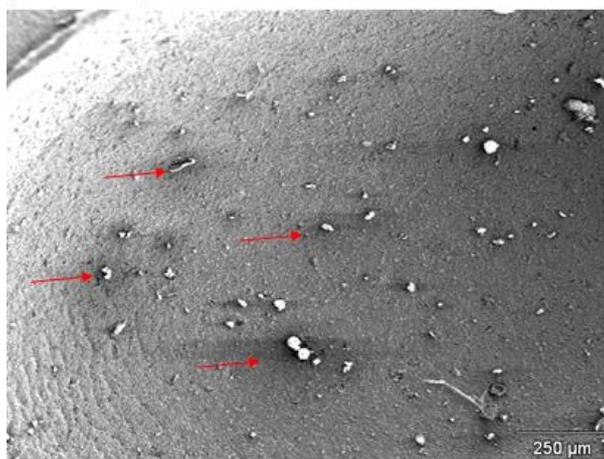


Figura 89 - MEV da amostra 1200 °C II submetida à solução NaCl por uma semana

A Figura 90 mostra um comparativo de análises em pontos próximos de zonas afetadas comparando estes a locais a onde o material não aparenta mudanças aparentes.

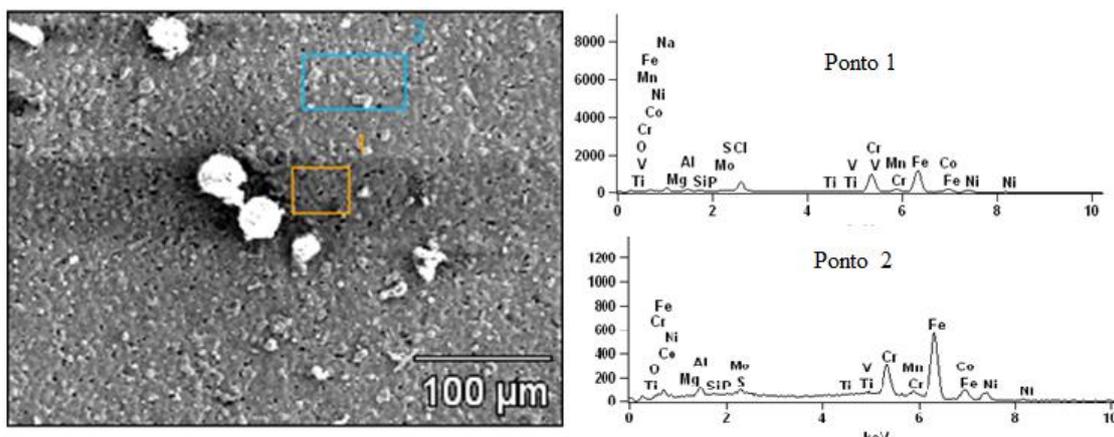


Figura 90 - MEV da análise pontual da amostra sinterizada a plasma 1200 °C II submetida à solução NaCl por uma semana

Os resultados da análise de EDS cujos valores estão contidos na Tabela 26 indicam algumas possibilidades. As concentrações encontradas são meramente valores qualitativos, no entanto é possível afirmar que houve uma elevação da quantidade de Cr na superfície, ocorrendo em paralelo uma diminuição ou extinção do oxigênio, o fato este pela a quebra da camada passiva. Os altos níveis de Cl e de Na indica que a solução ainda está presente mesmo após a parada do processo de imersão, provavelmente presente nos poros, porém, esta não parece afetar.

Tabela 28 - Análise qualitativa da amostra 1200 °C II submetida à solução NaCl por uma semana via EDS

	<i>O</i>	<i>Na</i>	<i>Mg</i>	<i>Al</i>	<i>Si</i>	<i>P</i>	<i>S</i>	<i>Cl</i>	<i>Ca</i>
Ponto 1	0.00	10.81	0.00	2.03	0.78	0.00	0.00	8.14	
Ponto 2	1.97	12.19	0.00	2.11	0.83	0.06	0.00	8.70	0.11
	<i>Ti</i>	<i>V</i>	<i>Cr</i>	<i>Mn</i>	<i>Fe</i>	<i>Co</i>	<i>Ni</i>	<i>Mo</i>	
Ponto 1	0.13	0.11	23.84	0.90	43.62	2.10	6.09	1.44	
Ponto 2	0.09	0.27	21.56	0.49	43.17	1.64	5.04	1.76	

Ao se visualizar o componente que sofreram um processo de corrosão avançado conforme mostra na Figura 91 percebe-se que existiu uma completa destruição da superfície, com isso a solubilização dos elementos de liga e perdas das características químicas, mecânicas e físicas.

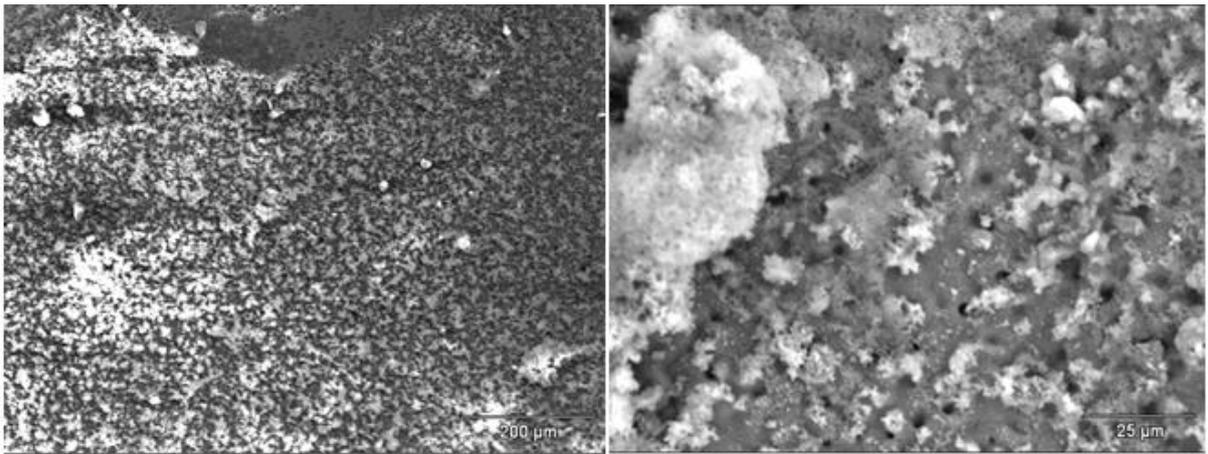


Figura 91 - MEV de amostras submetidas à solução NaCl com avançado processo de corrosão superficial

5 CONCLUSÃO

O presente trabalho estudou e avaliou misturas injetáveis que pudessem ser aplicadas para obtenção de micro componentes para uma pinça de biópsia. Estudando-se quatro misturas injetáveis distintas foi com o objetivo de determinar se estas propiciariam fluxo adequado para preenchimento das microcavidades, através de testes reológicos foi possível se mensurar a capacidade de processamento destes matérias, bem como as análises de fluxo de injeção, extração da fração orgânica e propriedades mecânicas consolidadas.

Avaliou se que a mistura 1 seria a adequada para obtenção dos micro componentes devido a esta trabalhar em baixas temperaturas e podendo ser submetida altas taxas de cisalhamento sem perdas de propriedades caso de injeção de micro componentes se comportar muito próxima as demais cargas.

Utilizando se baixas de temperaturas processamento foi possível evitar a degradação dos polímeros auxiliares bem como o desagregamento da fração orgânica e inorgânica da parafina e formação gases e por consequência o surgimento de defeitos (bolhas e rechupes) que vem a causar deformações e perdas geométricas no componente.

A extração do ligante é uma importante fase do processo. Para esse estudo foram testados, vários métodos de extração a fim de garantir a correta retirada da fração orgânica do material. Constatou se que a remoção química, como muitos autores já haviam citado tem importante papel na abertura de poros superficiais do componente, proporcionando posteriormente na extração térmica um caminho facilitado para retirada da fração orgânica que está no interior do componente. A extração térmica em um reator de plasma se mostrou mais efetiva que em um forno convencional, devido ao meio plasmático, ter hidrogênio atômico que é possuinte de uma alta reatividade. O aquecimento das moléculas orgânicas faz com que ocorra a quebrada das ligações proporcionando facilmente uma reação entre os hidrogênios atômicos e os radicais de hidrocarbonetos sendo possível a retirada do interior através do fluxo de gasoso presente no interior do reator. O processo via meio plasmático possibilita traz como vantagem é que a extração desta forma ser mais rápida, se tornando possível a uma taxa de remoção superior a utilizada em fornos convencionais e indicadas pela literatura, foi observado que a retirada da fração orgânica é facilitada para micro componentes pois o caminho para saída do material é facilitado tendo sido observado que o processo para componentes de maior espessura necessitaria alguns ajustes quanto as temperaturas de início

de controle e final de taxa de aquecimento lenta ($0,7^{\circ}\text{C}/\text{min}$) se obtivendo melhores resultados.

O material foi sinterizado sobre múltiplas condições e os resultados mostram que a correta extração proporciona uma melhor característica final do componente. Os resultados demonstram que quando se utiliza a sinterização em fornos convencionais provocam a precipitação do carboneto de cromo (Cr_{23}C_6) no contorno de grão o que resulta em uma dificuldade de formação da camada passiva (Cr_2O_3) por sua vez o meio plasmático inibi a ligação do C ao Cr. A ausência da camada passiva ocasiona uma aceleração do processo corrosivo do material de forma acelerada comparada ao plasma que possibilita a formação de uma superfície com melhores características e que retarda o efeito corrosivo de forma generalizada.

Como era previsto os materiais sinterizados quando comparado em testes mecânicos uma queda em relação ao material convencional, fato este aceitável devido ao material comercial ter passado por processos que causam o encruamento do grão e por se tratar de um material sem porosidade (maciço).

Os testes químicos mostram que o pó utilizado não se encontrava em composição estequiométrica de ser AISI 316L, pois este possuía um percentual de C de 0,08%, recebido não está dentro das especificações para implantes porem atende a legislação para instrumentos cirúrgicos, esse material foi doado ao LdTM a alguns anos, por esse motivo não se pode realizar reclamações, não existindo um laudo técnico assegurando os percentuais de elementos presentes, não se pode afirmar que foi o tempo que deteriorou o material ou se este já veio de fabrica fora de norma. Quando se empregou o processo de extração e sinterização convencional os percentuais se elevam a 0,37%C o que demonstra que o processo não se torna efetivo para retirada da fração orgânica, a extração e sinterização a plasma os níveis baixam para 0,12%C o demonstra a efetividade do método. A quantidade de H_2 que é um elemento fragilizador tem seus níveis reduzidos quando o material é passa pelo processo de extração e sinterização a plasma, bem como as quantidades de N.

Os testes eletroquímicos de polarização indicam que o comportamento das amostras são semelhantes ao do material convencional, que viabiliza seu emprego na área médica. O teste de corrosão generalizada mostra que o material mais adequado ao uso seria o material extraído e sinterizado a plasma.

O presente trabalho conclui que é viável o processo de moldagem de pós por injeção para a produção de componentes de uma pinça de biópsia, as especificações técnicas para

instrumentos cirúrgicos referenciadas na normas NBR 13911 e NBR ISO 7153-1 atendo as especificações técnicas e sanitárias. A fim de se otimizar as propriedades do material estes devem ser preferencialmente ser processados em um reator a plasma, a onde se diminui os níveis de C, H e N nas amostras analisadas e melhora as propriedades químicas e eletroquímicas, esse fato se deve ao hidrogênio atômico que remove as cadeias poliméricas que foram quebradas pela ação térmica de extração, assim se evita a formação de carboneto de cromo assim evitando a corrosão generalizada.

Sugestão de Trabalhos Futuros:

O presente trabalho norteou o rumo pesquisa de produção de micro componentes aplicados a área medica obtidos via moldagem de pós por injeção, conseguindo viabilizar o processo porem é necessário que mais pesquisas sejam feitas para se estabilizar o processo e torna-lo economicamente viável.

O primeiro ponto que essa pesquisa detectou sobre fatores que ainda se deve ser melhor estudado e o fator da química de superfície dos polímeros com os metais bem como o emprego do agente surfactante, tendo em vista que mesmas cargas poliméricas tem feitos diferentes em partículas inorgânicas distintas, levando a ser ainda muito empírico a escolha da melhor carga para cada material.

O Segundo ponto que se sugere uma maior pesquisa, são nos parâmetros de extração e sinterização em fornos a plasma para as cargas aqui propostas, principalmente para asa cargas a base PE, tendo em vista que a resposta para componente durante a extração não foi satisfatório principalmente para as amostras de maiores paredes.

O terceiro tópico a ser sugerido é pesquisa referente a diferença do mecanismo de remoção por espessura de parede tendo em vista que foi observado como a literatura já salientava que materiais de espessura menor tem uma maior facilidade a saída da fração orgânica enquanto as amostras de maior parede não obtiveram um ciclo satisfatório de remoção apresentando deformações.

O quarto ponto a ser abordado seria o prosseguimento das análises dos mecanismos de corrosão do AISI 316L obtido por MPI tendo em vista que em alguns casos o resultado foi satisfatório nos levando a crer que o resultado pode ser otimizado, apresentado algumas diferenças de trabalhos anteriormente publicados.

O quinto tema a ser sugerido seria uma análise dimensional dos componentes visando a montagem final dos microcomponentes, devendo ser feito uma alise estatista e de variabilidade do produto.

REFERÊNCIAS

1. LANDIM, A; GOMES, R; PIMENTEL, V; REIS, C; PIERONI, J. P. **Equipamentos e tecnologias para saúde: oportunidades para uma inserção competitiva da indústria brasileira.** Complexo Industrial da Saúde. BNDES Setorial, Vol. 37, Março, p. 173-226, 2013.
2. PIM INTERNATIONAL. **Powder injection Molding international.** Disponível em : <<http://www.pim-international.com/aboutpim>>, Data de acesso 15 de Janeiro 2013.
3. PHILLIPS MEDISIZE. **Metal Injection Design Guide.** Disponível em: <http://www.phillipsmedisize.com/sites/default/files/whitepaper/Metal_Injection_Design_Guide.pdf>. Data de acesso 30 de Janeiro de 2014.
4. KARATAS, C; KOCER, A; ÜNAL, H. I; SARITAS, S. **Rheological properties of feedstocks prepared with steatite powder and polyethylene-based thermoplastic binders.** Journal of Materials Processing Technology. Vol. 152, p. 77–83, 2004.
5. MOHAMED IMBABY, KYLE JIANG, ISAAC CHANG. **Fabrication of 316-L stainless steel micro parts by softlithography and powder metallurgy.** s.l. : Materials Letters, 2008, Vol. 62, pp. 4213–4216.
6. QUINARD, C. BARRIERE, T. GELIN J.C. **Development and property identification of 316L stainless steel feedstock for PIM and μ PIM.** Powder Technology. 190, 2009, pp. 123–128.
7. NEO. **Núcleo de estudo em Esporte e Ortopedico.** Disponível em: <http://www.neo.org.br/publico/inicio.php?do=aconteceLeitura&dado_id=237>. Acesso em: 04 de Fevereiro de 2013.
8. SACA, DR. JULIO ALEJANDRO MURRA. **La Endoscopia tiene dos grandes campos, la diagnóstica y la terapéutica, ver casi al final de esta pagina los múltiples usos de la**

segunda. Endoscopia. Disponível em: <<http://www.murrasaca.com/nt5.htm>> Acesso em: 04 Fevereiro de 2013

9. FERNANDES, R., GRACIAS, D. **Toward a Miniaturized Mechanical Surgeon.** 10, s.l. : Materials Today, 2009, Vol. 12, pp. 14-20.

10. COLINA, JORGE SERRA. **Tumor de Duodeno. Presentacion de un Caso Clinico-Endoscopico.** Casos Clinicos de Gastroenterologia , Imagenes de Gastroenterologia , Gastroenterologia. Disponível em: <<http://www.portalesmedicos.com/publicaciones/articulos/1761/3/Tumor-de-Duodeno.-Presentacion-de-un-Caso-Clinico-Endoscopico>> Acesso em: 04 Fevereiro de 2013.

11. GERMAN, R. M. **Powder Metallurgy Science** . [ed.] Metal Powder Industries Federation. 2nd. s.l. : Princeton, 1994.

12. THÜMMLER, F. AND OBERACKER, R. . **An Introduction to Powder Metallurgy.** s.l. : The Institute of Materials, 1993.

13. DUNSTAN, PAUL A. DAVIES AND G. R. **Comparison of master alloy and pre-alloyed 316l stainless steel powders for metal injection molding (mim).** PM2 TEC 2004 World Congress. 2004, MPIF.

14. N.H. LOH, S.B. TOR, K.A. KHOR. **Production of metal matrix composite part by powder injection molding.** Journal of Materials Processing Technology. 108 , (2001), pp. 398 - 407.

15. WEI, FANG, et al. **The effects of filling patterns on the powder-binder separation in powder injection molding.** Powder Technology. janeiro , 2014, Vol. on line.

16. BILOVOL, V. V. KOWALSKI , L. DUSZCZYK, J. KATGERMAN, L. **The effect of constitutive description of PIM feedstock viscosity in numerical analysis of the powder injection moulding process.** Journal of Materials Processing Technology. 2006, Vol. 178, pp. 194–199.

17. SHUBIN REN, XINBO HE, XUANHUI QU, ISLAM S. HUMAIL, AND YANPING WEI. **Influence of binder composition on the rheological behavior of injection-molded**

microsized SiC suspensions. Journal of University of Science and Technology Beijing. 3, junho 3, 2008, Vol. 15, p. 297.

18. OMAR, M.A. IBRAHIM, R. SIDIK, M.I. MUSTAPHA, M. MOHAMAD, M. **Rapid debinding of 316L stainless steel injection moulded component.** Journal of Materials Processing Technology . 2003, Vol. 140, pp. 397–400.

19. BAIYUN HUANG, SHUQUAN LIANG, XUANHUI QU. **The rheology of metal injection molding.** Journal of Materials Processing Technology . 2003, Vol. 137, pp. 132–137.

20. GOKEL, G. W. **Dean's Handbook of Organic Chemistry**, Seção 10. 2a. 2004.

21. CHARLES E. CARRAHER, JR. **Polymer chemistry, an introduction** . [ed.] Marcel Dekker. 4ed. New York, : s.n., 1996.

22. GARBASSI, FABIO, MORRA, MARCO and OCCHIELLO, ERNESTO CHICHESTER. **Polysurface from physics to technology.** New York : Wiley, 1994.

23. ENGINEERING, PLASTICS. **Prediction of Polymer Properties.** Second edition. 1996.

24. GERMAN. R. M. AND BOSE, A. **Injection Molding of Metals and Ceramics** . [ed.] Metal Powder Industries Federation. s.l. : Princeton, 1997.

25. REN, S, HE., X., QU, X., HUMAIL, S., YANPING, W. **Influence of binder composition on the rheological behavior of injection-molded microsized SiC suspensions.** Journal of University of Science and Technology Beijing. 2008., Vol. 15, 3, p. 297.

26. LIU, Z.Y., et al. **Characterization of powder injection molding feedstock.** Materials Characterization. Materials Characterization. 2003, Vol. 49., pp. 313– 320.

27. BONALDI, PATRIK OLIVEIRA. **Estudo, fabricação e caracterização de pinças de biópsia para endoscopia flexível através do processo de moldagem de pós por injeção.** Dissertação para título de mestre em processo de fabricação. PPGE3M, 2008.

28. LI YI-MIN, LIU XIANG-QUAN, LUO FENG-HUA, YUE JIAN-LING. **Effects of surfactant on properties of MIM feedstock.** Trans. Nonferrous Met. Soc. China . 2007, Vol. 17, pp. 1-8.

29. FAN JING LIAN, HUANG BAIR YUN, QU XUARR HUI. **Effects of milling and active surfactants on rheological behavior of powder injection molding feedstock.** Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2, Abril 2001, Vol. 11, pp. 196-199.
30. TSENG, WENJEA J. **Influence of surfactant on rheological behaviors of injection-molded alumina suspensions.** Materials Science and Engineering. 2000, Vol. A289, pp. 116–122.
31. KENJI OKUBO, SHIGEO TANAKA , HIROSHI ITO. **The effects of metal particle size and distributions on dimensional accuracy for micro parts in micro metal injection molding.** Microsyst Technol. (2010), Vol. 16, pp. 2037–2041.
32. KHAIRUR RIJAL JAMALUDIN, NORHAMIDI MUHAMAD, MOHD NIZAM AB. RAHMAN, SRI YULIS M. AMIN, MUHAMMAD HUSSAIN ISMAIL, MURTADHAHADI. **Particle Size And Injection Temperature Effect On The Injection Molding Of Ss316l Powder.** Journal of Mechanical Engineering. Universiti Teknologi Mara, 2008, Vol. 5, 1, pp. 59-71.
33. GERMAN, R.M., BOSE, A. **Powder Injection Molding.** 1993.
34. SOTOMAYOR, M.E. VÁREZ, A. LEVENFELD.B. **Influence of powder particle size distribution on rheological properties of 316 L powder injection moulding feedstocks.** Powder Technology. 2010, Vol. 200, pp. 30–36.
35. PASCOALI, SUZY. **Influência da Morfologia das Partículas na Moldagem de Pós por Injeção do Aço Inoxidável 316L.** Dissertação de Mestrado. PGMAT. UFSC, 2001.
36. WISLEI R. OSÓRIO, JOSÉ E. SPINELLI, CONRADO R.M. AFONSO, LEANDRO C. PEIXOTO, AMAURI GARCIA. **Electrochemical corrosion behavior of gas atomized Al-Ni alloy powders.** Electrochimica Acta. Maio 1 , 2012, Vol. 69, pp. 371–378.
37. P. SURI, R. P. KOSESKI, R. M. GERMAN. **Microstructural evolution of injection molded gas- and water-atomized 316l stainless steel powder during sintering.** Materials Science and Engineering. 2005, Vol. A 402, pp. 341–348.
38. CHIAVERINI, VICENTE. **Metalurgia do pó.** 4. s.l.: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2001.

39. YIMIN LI, LIUJUN LI, K.A. KHALIL. **Effect of powder loading on metal injection molding stainless steels.** *Journal of Materials Processing Technology* . 183 , 2007, pp. 432–439.
40. DUNSTAN, PAUL A. DAVIES AND G. R. **Comparison of master alloy and pre-alloyed 316l stainless steel powders for metal injection molding (mim).** PM2TEC 2004 World Congress. MPIF, Chicago, IL, 2004.
41. MENGA, JUNHU, et al. **Replication and characterization of 316L stainless steel micro-mixer by micropowder injection molding.** *Journal of Alloys and Compounds*. 496, 2010, pp. 293–299.
42. Z.Y. LIU, N.H. LOH, S.B. TOR, K.A. KHOR. **Characterization of powder injection molding feedstock.** *Materials Characterization*. 2003, Vol. 49 , pp. 313– 320.
43. P.F. BARIANI, M. SALVADOR, G. LUCCHETTA. **Development of a test method for the rheological characterization of polymers under the injection molding process conditions.** *Journal of Materials Processing Technology*. 2007, Vol. 191, pp. 119–122.
44. LI, Y., LI, L., KHALIL, K.A. **Effect of powder loading on metal injection molding stainless steels.** *Journal of Materials Processing Technology*. 2007, Vols. 183,, 5, pp. 432–439.
45. KULKARNI, K.M. **Future looking bright for PIM.** *Metal Powder Report*. 55. 2000, p.40–42.
46. C. BALLARD, M. ZEDALIS. **Advances in powder injection molding.** [ed.] Conference Proceedings. in: *Annual Technical Conference–ANTEC*. 1998, Vol. 1, pp. 358–361.
47. KIM, K., HYEONG, C., CHUL-JIN, Y., BYONG, T.L. **Fabrication and material properties of powderinjection molded Fe sintered bodies using nano Fe powder.** *Materials Letters*. 2007, Vol. 61, pp. 1218–1222.
48. AHN, S., JIN, S., LEE, S., SUNDAR V. A., GERMAN, R.M. **Effect of powders and binders on material properties and molding parameters in iron and stainless steel powder injection molding process.** *Powder Technology*. 2009, Vol. 193, pp. 162–169.

49. MAMEN BELGACEM A, BARRIERE THIERRY , GELIN JEAN CLAUDEMAMEN. **Investigations on thermal debinding process for fine 316L stainless steel feedstocks and identification of kinetic parameters from coupling experiments and finite element simulations.** Powder Technology. 2013 , Vol. 235, pp. 192–202.
50. M.H.I., N. SULONG, A. B. **Rheological Investigation of Water Atomized Stainless Steel powder For Micro Metal Injection Molding.** International Journal of Mechanical and Materials Engineering (IJMME). 1, 2009, Vol. 4, pp. 1-8.
51. LIU, Z.Y., LOH, N.H., TOR, S.B., KHOR, K.A., MURAKOSHI, Y., MAEDA, R. **Binder system for micropowder injection molding .** Mater. Lett. 2001, Vol. 48, pp. 31-38.
52. LIU, Z.Y., LOH, N.H., TOR, S.B., KHOR, K.A., MURAKOSHI, Y., MAEDA, R., SHIMIZU, T. **Micropowder injection molding .** J. Mater. Proc. Tech. 2002, Vol. 127, pp. 165-168.
53. CAO, M., RHEE, B.O, CHUNG, C.I. **Usefulness of the viscosity measurement of feedstock in powder injection molding.** Advances in Powder Metallurgy. 59, 1991., Vol. 2.
54. RESENDE, L. M. **Estudo Reológico de Uma Mistura para Moldagem de Pós por Injeção.** Tese de Doutorado. PGMAT, 2001, UFSC.
55. WEI-WEN YANG, KAI-YUN YANG, MIN-HSIUNG HON. **Effects of PEG molecular weights on rheological behavior of alumina injection molding feedstocks.** Materials Chemistry and Physics. 2002, Vol. 78, pp. 416–424.
56. SUPATI, N.H., LOH, K.A., TOR , S.B. **Mixing and characterization of feedstock for powder Injection molding.** Materials Letters. 2000, Vol. 46, pp. 109–114.
57. GOODRICH, J. **A rheological interpretation of torque-rheometer data.** 1967.
58. QUINARD, C. SONG, J. BARRIERE ,T. GELIN, J.C. **Elaboration of PIM feedstocks with 316L fine stainless steel powders for the processing of micro-components.** s.l. : Powder Technology, 2011, Vol. 208, pp. 383–389.
59. BUENO, VIVIANE LÜTZ. **Obtenção De Compósito Cerâmica-Polímero Pelo Processo De Co-Extrusão Para Aplicações Piezoelétricas.** UFRGS, Dezembro 2009, Escola de engenharia ; Engenharia de Materias .

60. BOUSMINA, M. **Determination of shear rate and viscosity from batch mixer data.** The Society of Rheology, 43. 1998.
61. SCIENTIFIC, THERMO. **Thermo Scientific HAAKE MiniJet II.** Rheology solutions Pty Ltd. Disponível em: <http://hosmed.fi/wp-content/uploads/2013/03/HAAKE_MiniJet_esite.pdf> Acesso em: 18 Agosto de 2013.
62. NISHIYABU. **Micro Metal Powder Injection Molding.** Powder Injection Molding International. 4, 2008, Vol. 2, pp. 60-73.
63. GOLDSBERR, CLARE. **Metal injection molding is filling new niches.** Micromanufacturing. Full Metal Molding, 2012, Vol. 5, July/August.
64. MILKE, EDUARDO CRISTIANO. **Estudo da obtenção de peças com paredes finas em micropeças através da moldagem de pós de aço.** Tese de doutorado para obtenção de título de Doutor em processo de fabricação mecânica. PPGE3M, 2004.
65. MING-SHYAN HUANG, HUNG-CHUAN HSU. **Effect of backbone polymer on properties of 316L stainless steel MIM compact.** Journal of Materials Processing Technology. 2009, 209 , pp. 5527–5535.
66. C.W.P. DUNCAVAGE , D. **Debinding and sintering of low carbon stainless steel MIM parts.** Metal Powder Report. 5, May 1992, Vol. 47, pp. 37–38, 40–41.
67. SUMITA, M. TEOH, S.H. **Durability of metallic implant materials.** Engineering materials for biomédical applications. . , 2004, pp. 2-1–2-31.
68. HARIMA, E. **Estudo da Formulação e Remoção de Ligantes de Alumina Moldada por Injeção.** Tese de Doutorado. –. UFSC, 2002.
69. FUSÃO, D. **Estudo da Extração de Ligantes e da Sinterização Assistidas por Plasma de Peças produzidas por Moldagem de Pós Por Injeção.** Dissertação. 2007.
70. SRINIVASAN, N.S. **Dynamic study of changes in structure and morphology during the heating and sintering of iron powder.** Powder Technology. 2002, Vol. 124, pp. 40– 44.

71. YIMIN LI, FENG JIANG, LIGANG ZHAO, BAIYUN HUANG. **Critical thickness in binder removal process for injection molded compacts.** *Materials Science and Engineering*. 2003, Vol. A362, pp. 292–299.
72. HSU, K. C., LIN, C. C., LO, G. M. **The Effect of Wax Composition on the Injection Molding of Carbonyl Iron Powder With LDPE.** *Quarterly*. 2, 1996, Vol. 35, pp. 181-187.
73. TAKEKAWA, J. **Effect of Binder Composition on Debinding and Sintering Processes of Injection Molded Fe-8Ni Mixed Powders.** *Journal of Materials Research*. 5, 1997, Vol. 11.
74. ZAUNER, R. BINET, C., HEANEY, D.F. AND PIEMME, J. **Variability of Feedstock Viscosity and its Correlation with Dimensional Variability of Green Parts of Powder Injection Molding Components.** *Powder metallurgy*. 1, 2004, Vol. 47.
75. MARTINS, S. T. **Extração via Plasma de Ligantes de Peças Metálicas Moldadas por Injeção.** PGMAT. 1999.
76. SILVEIRA, WAGNER DA. **Extração, assistida por plasma, de ligantes orgânicos de peças produzidas por injeção de pós: Estudo da extração dos componentes de baixo peso molecular.** Dissertação UFSC. UFSC, 2008.
77. KLEIN, A. N. e equipe. **Desenvolvimento de Tecnologia de Extração de Ligantes e Sinterização por Plasma.** Projeto FINEP nº 21 01 0493 00. Relatório Final, 2004.
78. WENDHAUSEN, P. A. P., et al. **Industrial Plasma Reactor for Processing MIM Parts.** Anais do “European Congress on Powder Metallurgy 2001”.. European Congress on Powder Metallurgy 2001, 2001.
79. BINDER, C., et al. **Extração de Ligantes e Sinterização via plasma em Ciclo Único do Aço AISI 4365 produzido por Injeção de Pós.** [ed.] SULMAT. Congresso de Materiais do Mercosul. 2002.
80. WALLY, P. BINDER, S. ETTMAYER, P. LENGAUER, W. **Reaction of compact carbonitrides with liquid binder metals.** *Journal of Alloys and Compounds*. 1995, Vol. 230, pp. 53-57.

81. GERMAN, R. M. **Sintering Theory and Practice**. John Wiley & Sons. New York, s.n., 1996
82. ANNE MANNCHATZ, SÖREN HÖHN, TASSILO MORITZ. **Powder-binder separation in injection moulded green parts**. Journal of the European Ceramic Society. 2010 , Vol. 30, pp. 2827–2832.
83. SANTOS, A.M. MALISKA, A.N. KLEIN, W. RISTOW JR. MUZART, J.L.R. **Debinding of injected parts using an abnormal glow discharge**. Materials Science and Engineering. 2005, Vol. 407, pp. 71-76.
84. ZHU SHAI-HONG, ZHAO YAN-ZHONG, LI YI-MING, ZHOU KE-CHAO, HUANG BAI-YUN. **Biocompatibility of mim 316l stainless steel**. Cent.South Univ. Technol, 2005, Vol. 12.
85. GRIM BORDJI, JEAN-YVES JOUZEAU, DIDIER MAINARD, ELISABETH PAYAN, JEAN-PIERRE DELAGOUTT AND PATRICK NETTER. **Evaluation of the effect of three surface treatments on the biocompatibility of 316L stainless steel using human differentiated cells**. Biomaterials. 1996, Vol. 17, pp. 491-500.
86. CHIEN-HSIU CHEN, KENG-LIANG OU, WEI-NAN WANG. **Variation in Surface Morphology and Microstructure of 316L Biomédical Alloys Immersed in Artificial Saliva**. Exp Clin Med. 5, 2013, Vol. 1, pp. 30 - 36.
87. VAN VLACK, LAWRENCE HALL. **Princípio de Ciência dos Materiais**. São Paulo. : Edgard Blucher, 2000.
88. KURGAN, NACI. **Effect of porosity and density on the mechanical and microstructural properties of sintered 316L stainless steel implant materials**. Materials and Design. , 2014, Vol. 55, pp. 235–241.
89. SHARMA, SANJAY K. **Green corrosion chemistry abd engeneering**. India : Wiley-VCH, 1 edição,12 de dezembro de 2011.
90. NUNES, LAERCE DE PAULA. **Fundamentos de resistência à corrosão**. s.l. : Interciência, 2007 .

91. WOLYNEC, STEPHAN. **Técnicas eletroquímicas em corrosão**. s.l. : Editora Edusp, 2003. p. 176.
92. GEMELLI, ENORI. **Corrosão de materiais metálicos e sua caracterização**. Brasil : LTC (Grupo GEN), 2001.
93. GIORA, RICARDO DAL PONT AND FERREIRA, JANE ZOPPAS. **Avaliação comparativa de Barras laminadas do aço AISI 304L com e sem tratamento térmico de solução com foco em corrosão**. Dissertação para título de Mestre do PPGE3M. 2012, 2012.
94. INOXIDÁVEL, ABINOX/ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO AÇO. **Aços Inoxidáveis - Noções Básicas**. Coletânea de informações Técnicas - Aço Disponível em: <http://www.nucleinox.org.br/upfiles/arquivos/downloads/A%E7o%20Inoxid%E1vel_No%E7%F5es%20b%E1sicas.pdf> Acesso em: 04 Janeiro de 2014.
95. SURFOX. **Camada Passiva - chromium_oxide**. Walter Industria e Comércio LdTM. Disponível em: <http://www.surfox.com/wp-content/uploads/2012/02/chromium_oxide1.jpg> Acesso em: 06 Janeiro 2014.
96. LEMOS, G. V. B., et al. **Avaliação da corrosão de um aço inoxidável austenítico após nitretação a gás**. Perspectiva. Erechim, 2013, Vol. 37, 138.
97. CARLOS AUGUSTO SERNA GIRALDO, NEUDA ALONSO FALLEIROS. **Resistência à corrosão intergranular do aço inoxidável ferrítico UNS S 43000: avaliação por método de reativação eletroquímica, efeito de tratamento isotérmico e mecanismo de sensibilização**. Tese de Doutorado - Escola Politécnica da universidade de São Paulo . POLI-USP, 2006, Vol. 2006.
98. QUEIROZ, MAILSON SANTOS DE. **Análise de Influência dos Processamentos Térmico e Mecânico na Formação de fases intermetálicas e seu efeito nas propriedades mecânicas e na resistência á corrosão do aço inoxidável austeno-ferrítico**. Dissertação de Mestrado CEFET-MG. Programa de pós-graduação em Engenharia de Materiais , 2013.
99. SANCHES, LEONARDO PAIVA. **Estudo Comparativo quanto a resistência à corrosão entre aços inoxidáveis utilizados em trocadores de calor**. Projeto Final de Curso de Metalurgia. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de materiais , 2009, UFRJ.

100. SENATORE, MARCELO, FINZETTO, LEANDRO AND PEREA, EDUARDO. **Estudo comparativo entre os aços inoxidáveis dúplex e os inoxidáveis AISI 304L/316L.** Revista Escola de Minas. março, 2007, Vol. 60, 1.
101. KAJZER, W. KRAUZE, A. WALKE, W. MARCINIAK, J. **Corrosion behaviour of AISI 316L steel in artificial body fluids.** Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering. 2008, Vol. 31, 2.
102. HAMID REZA ASGARI BIDHENDI, MAJID POURANVARI. **Corrosion study of metallic biomaterials in simulated body fluid.** Association of Metallurgical Engineers of Serbia -AMSES. Metalurgija-MJoM, 2011 , Vol. 17, 1, pp. 13-22.
103. SILVEIRA, W.1, et al. **Resistência à corrosão e propriedades mecânicas do aço ABNT 316L produzido via MIM a partir de pós atomizados a gás e a água.** 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. 2006, Novembro 15 a 19, 2006, Vol. 17º.
104. CASTRO, L. MERINO, S. LEVENFELD. VÁREZ, A. TORRALBA, J.M. **Mechanical properties and pitting corrosion behaviour of 316L stainless steel parts obtained by a modified metal injection moulding process.** Journal of Materials Processing Technology. 143, 2003 , Vol. 144, pp. 397–402.
105. 10993-5, ISO. **Tests for in vitro cytotoxicity.** Biological evaluation of medical devices—Part 5. Arlington, VA : ANSI/AAMI, 1999.
106. OLYMPUS. **Endobronchial Biopsies and Lung Biopsies.** Disponível em: <http://www.olympusme.com/médical/en/médical_systems/applications/pulmonology/diagnostic_bronchoscopy/bronchial_biopsies__tbb__and_lung_biopsies__tblb_/bronchial_biopsies__tbb__andbiopsies__tblb_.html> Acesso em: 05 de Fevereiro de 2013.
107. COHEN, A. BANG, C. **EFAB Technology and Applications.** ed. MEMS: Design and Fabrication, The MEMS Handbook Mohamed Gad-el-Ha. 2 edição. s.l. : CRC Press, 2011.
108. ROTA, A., IMGRUND, P., KRAMMER, L. **Micro MIM Approaches Mass Production.** s.l. : European Powder Metallurgy Association's , 2005, Vol. Conference Euro PM 2005.

109. ROTA, A., IMGRUND, P., KRAMMER, L. **Micro MIM Approaches MassProduction**. European Powder Metallurgy Conference, 2005, Association's Euro PM.
110. TUTTLINGEN, BACHER MEDIZINTECHNIK COMPANY OF. DECOMAGAZINE. Disponível em: <<http://www.decomag.ch/pdf/2010/tornos-dmag-201003054-lub-forceps-en.pdf>> Acesso em: 25 de março de 2013.
111. RUSSELL YANG, FRANK VUITCH, KATHY WRIGHT, JUSTIN MCCARTHY. **Adequacy of disposable biopsy forceps for gastrointestinal endoscopy: a direct comparison with reusable forceps**. *Gastrointestinal endoscopy*. 4, 1990, Vol. 36.
112. OLIVEIRA, ALEX SANDRO. **Fabricação de pinças de biópsias a partir do processo de moldagem de pós metálicos com aplicação à endoscopia flexível**. Dissertação em andamento para título de mestre em processo de fabricação. PPGE3M, em andamento.
113. Gabriel, I. Tardos, A. M. Irfan, K. Paul, R. Mort. **Critical parameters and limiting conditions in binder granulation of fine powders**. *Powder Technology*. 1997, Vol. 94, pp. 245-258.
114. MARIOT, PAULO. **Estudo e obtenção de órteses endovasculares de ferro puro**. Tese de Doutorado em processos de fabricação, em andamento. PPGE3M, 2014.
115. JI, C.H. LOH, N.H. KHOR, K.A. **Tor Sintering study of 316L stainless steel metal injection molding parts using Taguchi method: final density**. *Materials Science and Engineering A*. Vol.311; pp. 74–82, 2001.

APÊNDICE A - DSC DAS MISTURAS E DA BASF

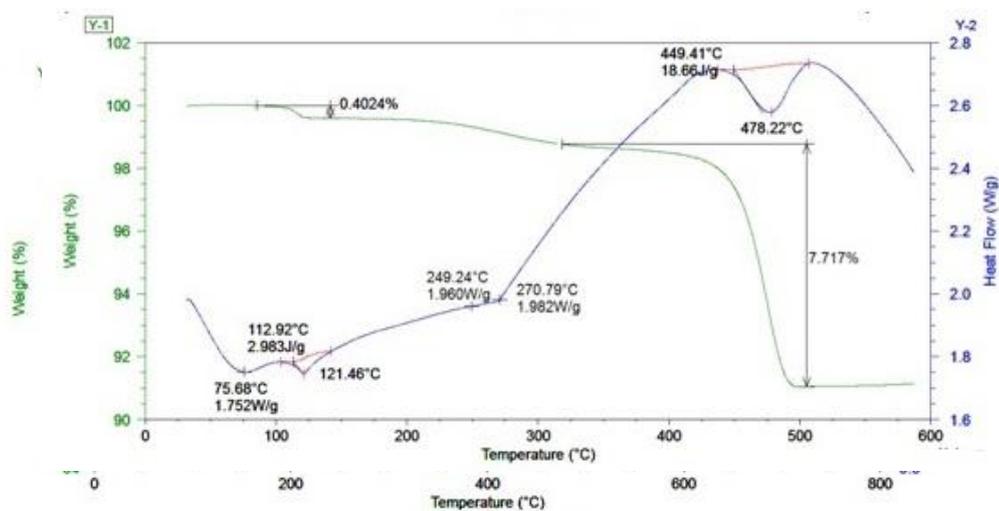


Figura A.A - Mistura 1-M1: Ponto de Fusão 130°C, ponto de degradação ,270°C e 480°C.

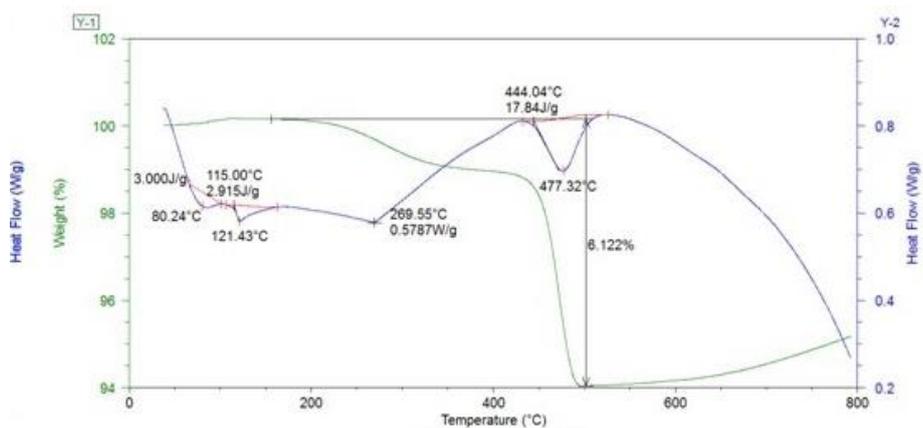


Figura A.B - Mistura 2 - M2: Ponto de Fusão 190°C, ponto de degradação ,270°C e 480°C.

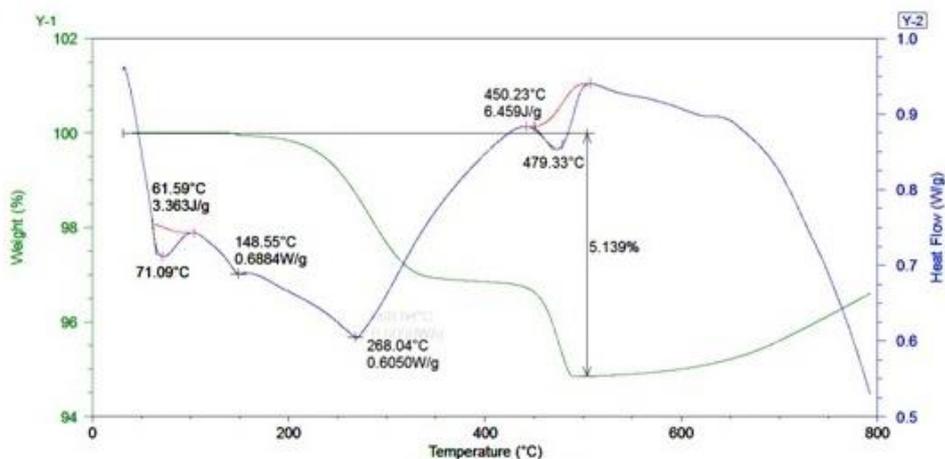


Figura A.C - Mistura 3 - M3: Ponto de Fusão 160°C, ponto de degradação ,270°C e 480°C

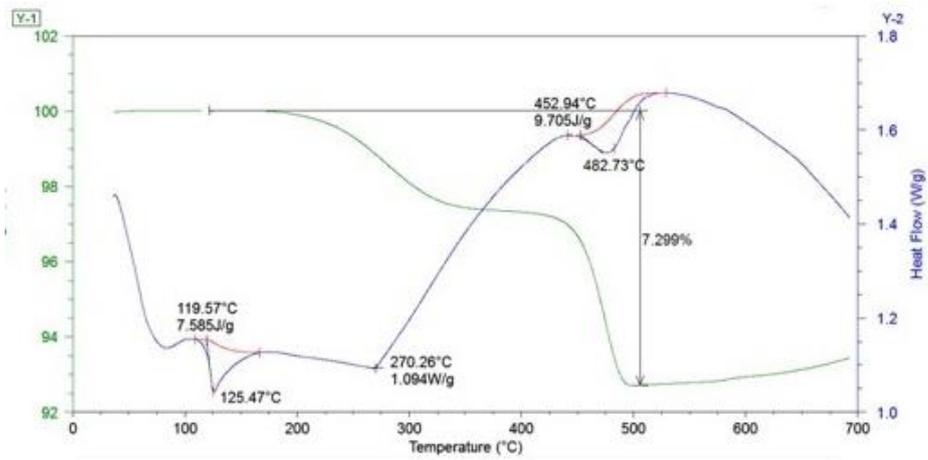


Figura A.D - Mistura 4 - M4: Ponto de Fusão 160°C, ponto de degradação ,270°C e 490°C

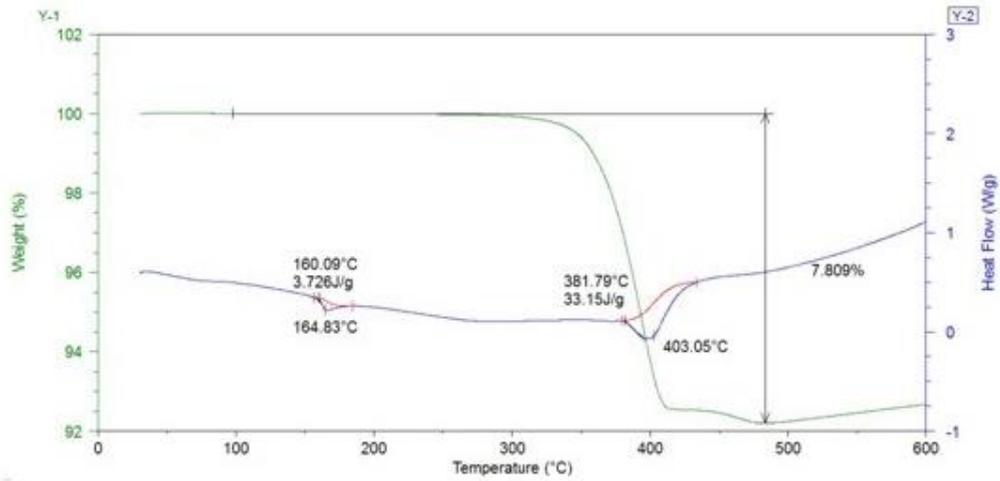


Figura A.E - Carga injetável Basf - Catamold®316L: Ponto de Fusão 180°C, ponto de degradação ,420°C

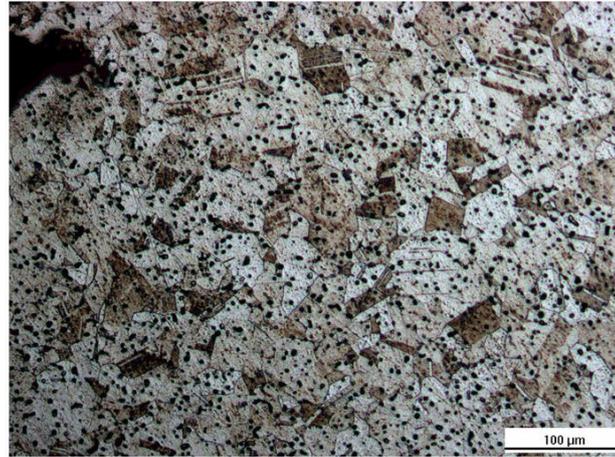
APÊNDICE B - METALOGRAFIAS

Figura B.A - Amostra 1200°C I, extraída a plasma e Sinterizada 1200°C , processada em forno convencional

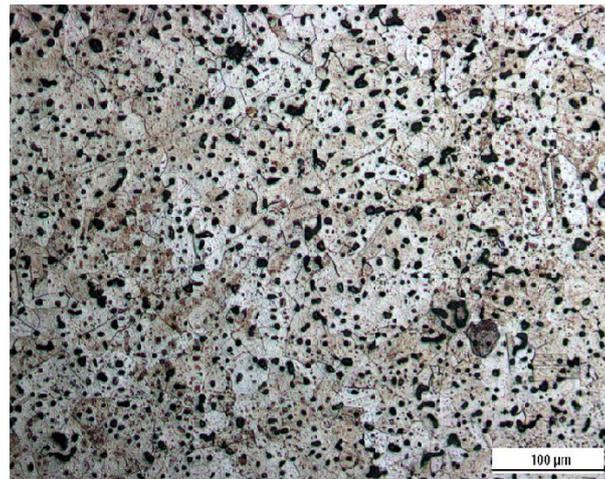


Figura B.B - Amostra 1250°C I, extraída a plasma e Sinterizada 1250°C , processada em forno convencional

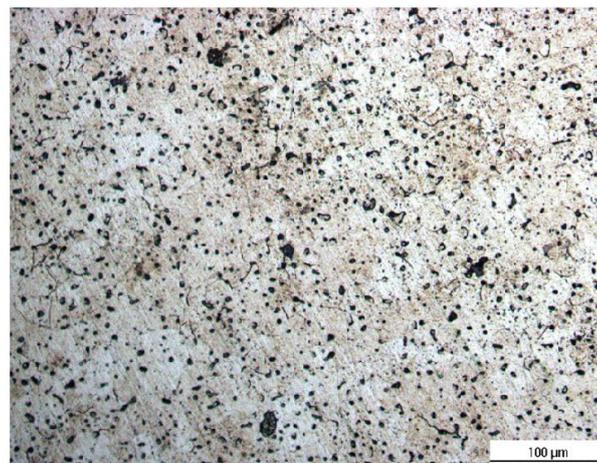


Figura B.C - Amostra 1250°C II, extraída a plasma e Sinterizada 1250°C , processada em forno convencional

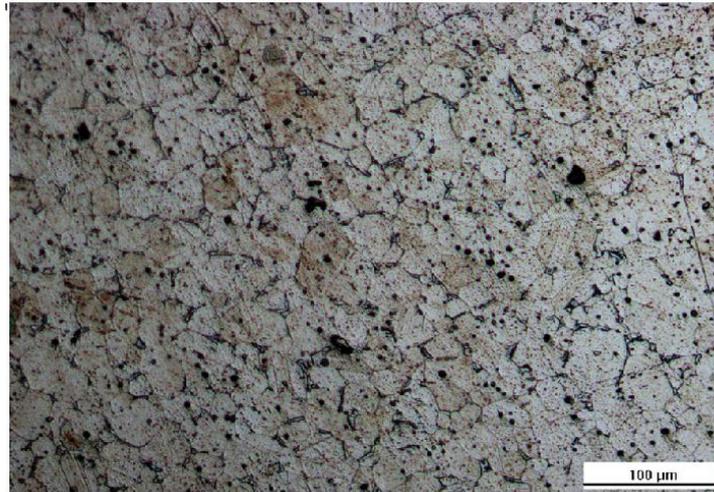


Figura B.D - Amostra 1300°C , extraída a plasma e Sinterizada 1300°C , processada em forno convencional

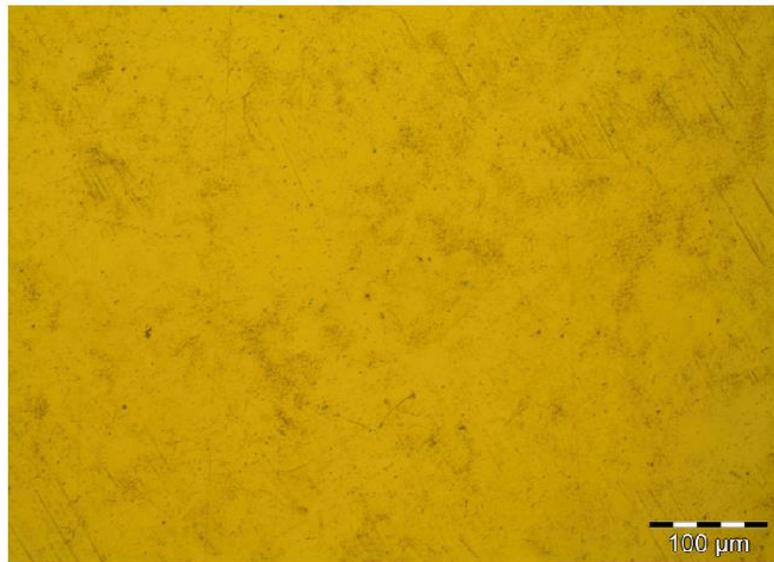


Figura B.E - Amostra Comercial , processada por extrusão .

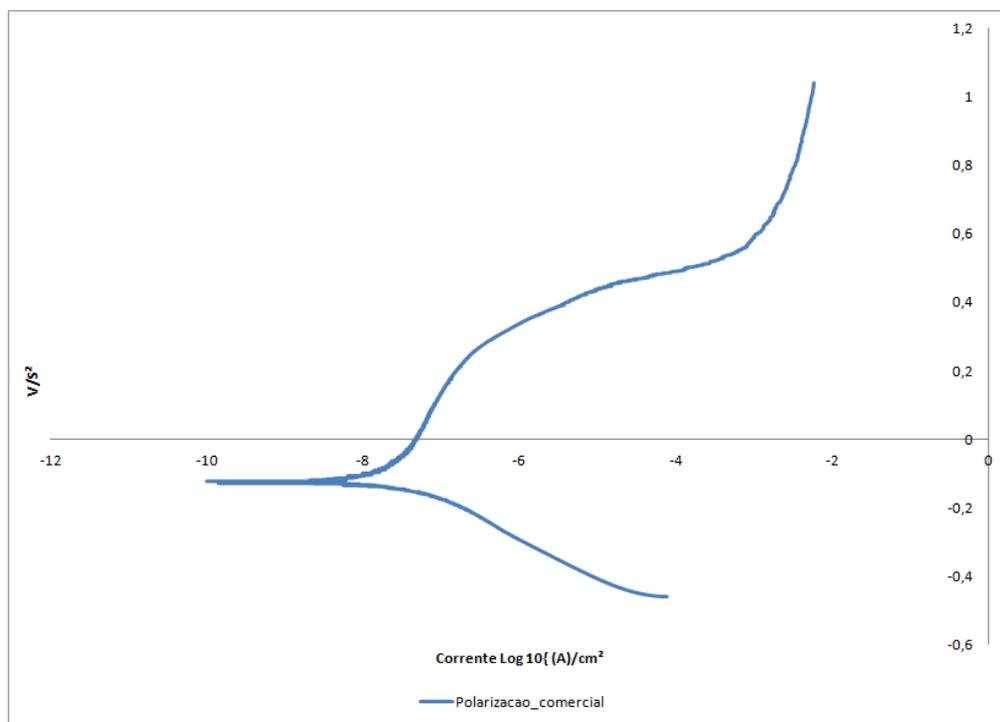
APÊNDICE C - POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA NaCl

Figura C.A - Curva de polarização potenciodinâmica do material comercial obtido por extrusão

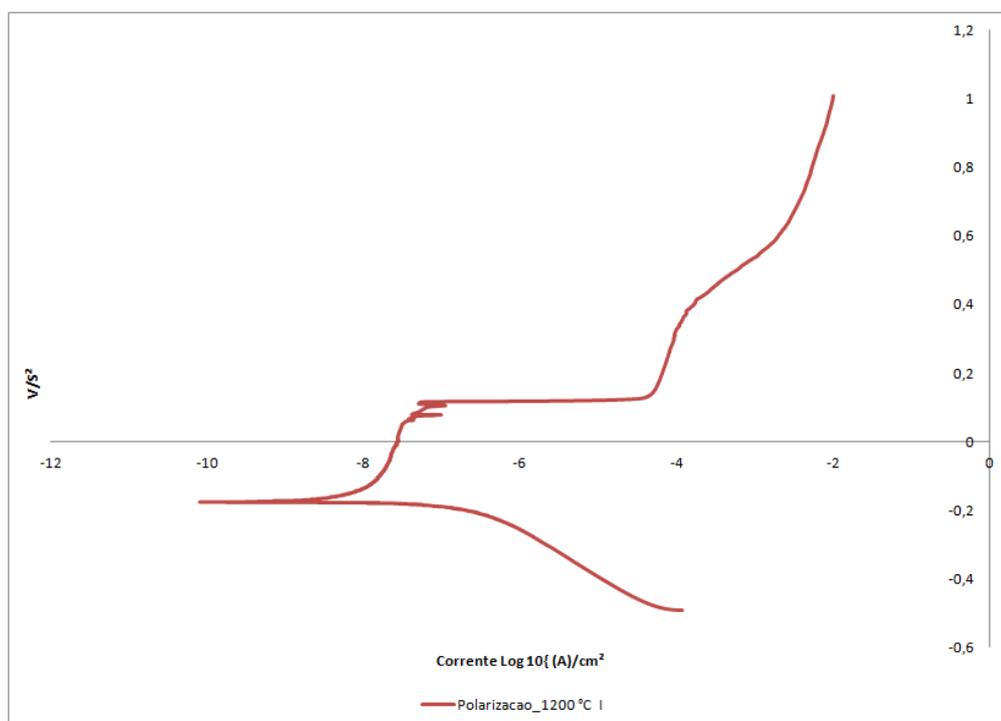


Figura C.B - Curva de polarização potenciodinâmica do material sinterizado a plasma a 1200°C.

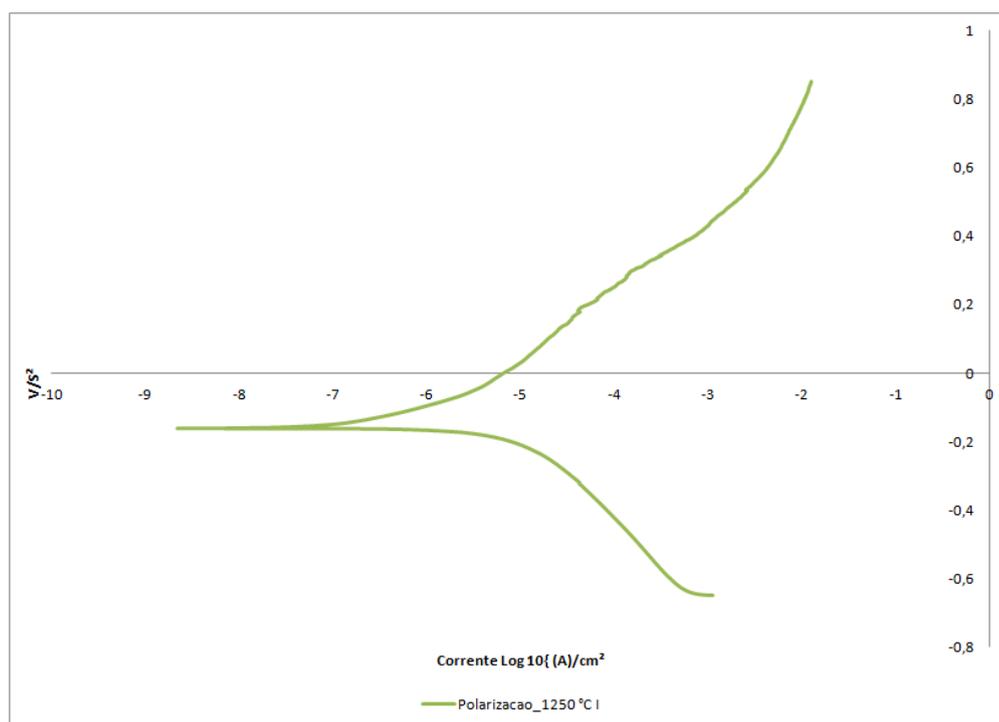


Figura C.C - Curva de polarização potenciodinâmica do material sinterizado a vácuo a 1250°C I.

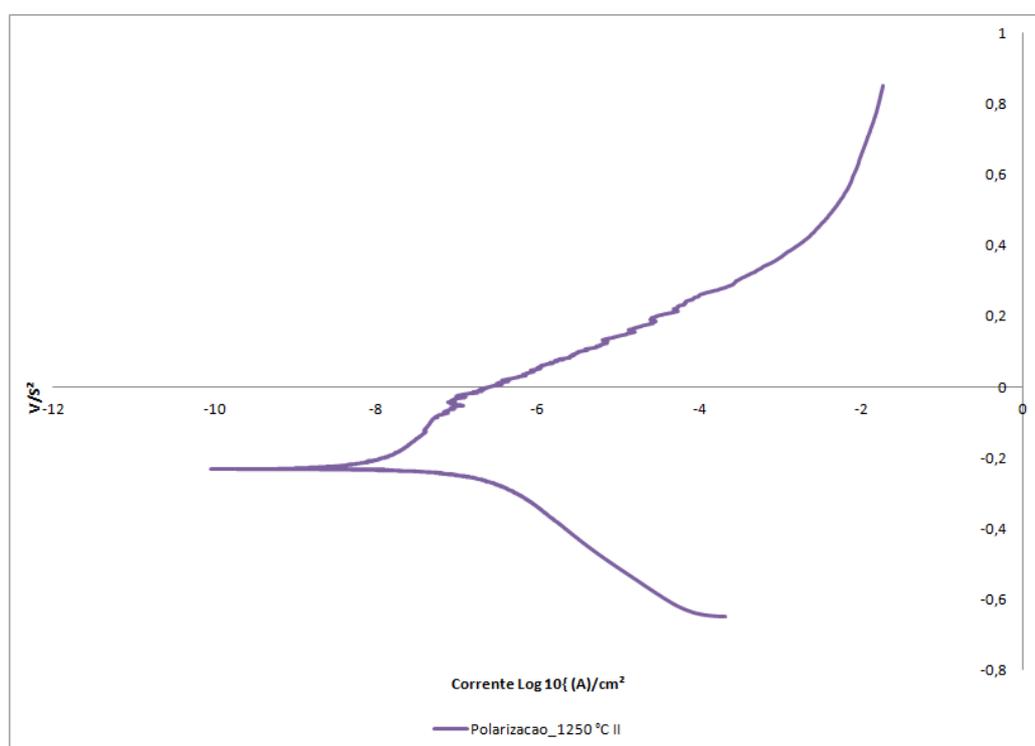


Figura C.D - Curva de polarização potenciodinâmica do material sinterizado a vácuo a 1250°C II.

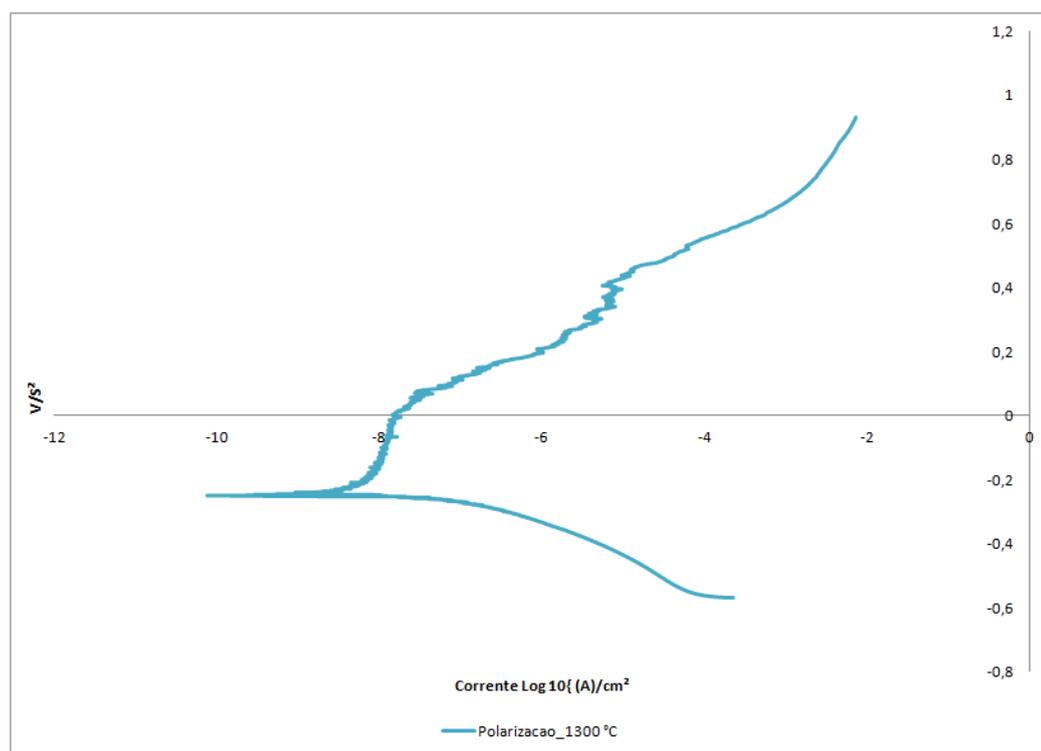


Figura C.E - Curva de polarização potenciodinâmica do material sinterizado a vácuo a 1300°C.