



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) (21) **PI 0405910-7 A**



(22) Data de Depósito: 30/12/2004
(43) Data de Publicação: **22/08/2006**
(RPI 1859)

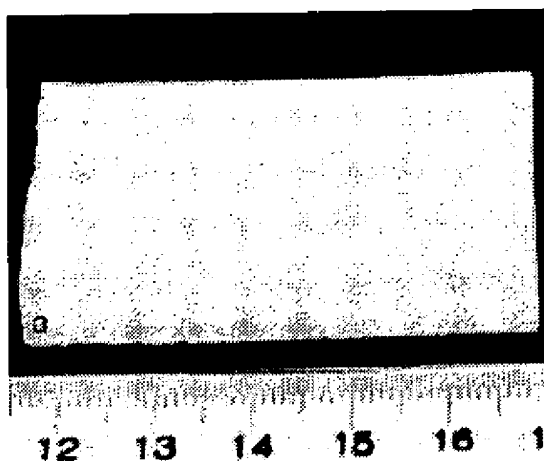
(51) Int. Cl⁷.:
C04B 35/00

(54) Título: **PROCESSOS PARA EXTRAÇÃO DE LIGANTES DE PEÇAS INJETADAS, DISPOSITIVO PARA A EXTRAÇÃO DE LIGANTES DE PEÇAS, PEÇAS INJETADAS A BAIXA PRESSÃO**

(71) Depositante(s): Universidade Federal do Rio Grande do Sul (BR/RS), Universidade de Caxias do Sul (BR/RS)

(72) Inventor(es): João Alziro Herz da Jornada, Janete Eunice Zorzi, Claudio Antonio Perottoni

(57) Resumo: "PROCESSOS PARA EXTRAÇÃO DE LIGANTES DE PEÇAS INJETADAS, DISPOSITIVO PARA EXTRAÇÃO DE LIGANTES DE PEÇAS, PEÇAS INJETADAS A BAIXA PRESSÃO". A presente invenção trata de um sistema de remoção de ligantes de peças a verde, moldadas por injeção a baixa pressão, de pós cerâmicos ou metálicos, pelo método de extração parcialmente isostática sob pressão; são também descritas peças obtidas pelo referido processo e dispositivos para a extração de ligantes de peças.



Relatório Descritivo

Processos para extração de ligantes de peças injetadas,
Dispositivo para a extração de ligantes de peças,
Peças injetadas a baixa pressão

Campo da Invenção

A presente invenção trata de um sistema de remoção de ligantes de peças a verde, de pós cerâmicos ou metálicos, pelo método de extração parcialmente isostática sob pressão.

Antecedentes da Invenção

A cerâmica tem um papel importante para economia do país, com uma participação significativa no PIB (Produto Interno Bruto) brasileiro. A abundância de matérias-primas naturais e fontes alternativas de energia, bem como a disponibilidade de tecnologias de equipamentos industriais, fizeram com que as indústrias brasileiras evoluíssem rapidamente. Em decorrência, muitos tipos de produtos dos diversos segmentos cerâmicos atingiram nível de qualidade mundial, com apreciável quantidade exportada. No entanto, um dos grandes problemas tecnológicos atuais nessa área é a produção de peças cerâmicas complexas com tolerâncias dimensionais estreitas, especialmente a partir de pós muito finos. A dificuldade de usinagem de peças cerâmicas já sinterizadas é muito grande, principalmente devido à dureza destes materiais, o que implica em um custo elevado. Por isso, grandes esforços são atualmente dispendidos no sentido de melhorar os processos de conformação "a verde" existentes, ou seja, desenvolver novos processos que permitam a obtenção de peças cada vez mais próximas do formato final desejado.

Apesar de existirem vários métodos de conformação de peças cerâmicas com formas complexas, até há bem pouco tempo estes métodos se restringiam a processos lentos e de baixo rendimento.

Uma alternativa para contornar estas limitações é o processo de moldagem por injeção (MI), que tem se mostrado, ao longo dos anos, um processo confiável que permite a produção de peças complexas de muito boa qualidade, em

grandes quantidades, com excelente reprodutibilidade e robustez. O processo de MI é largamente utilizado na produção de peças de materiais termoplásticos. A ampla variedade de formas e tamanhos que podem ser obtidas por esta técnica levou ao seu uso, com adaptações, para a produção de peças de cerâmicas avançadas ou de pós metálicos. Contudo, o processo de MI para peças feitas a partir de pós envolve muitas etapas, sendo necessário misturar os materiais em separado, granular e peletizar antes de colocar na injetora. O objetivo de se adicionar diferentes materiais na mesma mistura é melhorar a fluidez na injeção, assim como a qualidade da peça e facilitar a remoção dos ligantes após a injeção. No processo de remoção dos ligantes, o primeiro material a ser removido (ponto de fusão menor) evapora, abrindo "canais" por toda a peça, canais estes que serão utilizados pelos outros ligantes na medida em que a temperatura aumenta.

Na MI em alta pressão (tradicional - de 50 MPa a 150 Mpa) geralmente são utilizados polímeros na formulação do ligante principal ou primário, isto é, o ligante em maior quantidade em uma mistura de vários componentes. Estes componentes são utilizados para dar fluidez à mistura no momento em que ela é injetada para dentro da cavidade de um molde e adquire o formato desejado. Por outro lado, a formulação empregada deve garantir a boa estabilidade dimensional da peça durante o processo de extração dos ligantes. Por conseguinte, a mistura de ligantes geralmente apresenta uma viscosidade relativamente grande, o que requer pressões altas na injeção, moldes mais resistentes e, portanto, mais caros. Adicionalmente, a alta abrasividade da mistura de polímeros e material cerâmico também resulta na necessidade de moldes mais resistentes. Neste caso, o interior da injetora deve ser revestido por um material resistente à abrasão. A injetora deve ter ainda controle de temperatura, pressão e velocidade de alimentação e de injeção. A temperatura e a pressão na mistura podem ser controladas em diferentes posições, como na alimentação e na saída. Outro problema da moldagem convencional é a homogeneização da mistura.

Um outro tipo de moldagem por injeção, que opera a baixas pressões, foi inventada por Griboski há cerca de 50 anos. Neste tipo de moldagem as máquinas que

operam em baixas pressões, entre 0,2 a 0,6 MPa, também podem ser usadas para a injeção de pós metálicos e cerâmicas. A operação a baixas pressões e baixas temperaturas é mais adequada para estender a vida do molde, e também da própria injetora. A moldagem por injeção de baixa pressão (LPIM), surgiu como alternativa na produção de lotes menores de peças diversificadas e complexas. Neste processo, a mistura é feita na própria injetora e a temperatura e a pressão são menores. Os moldes, portanto, não necessitam de grande resistência mecânica e são bem mais baratos. No entanto, este processo também apresenta problemas na etapa de extração dos ligantes usados na moldagem, pois os materiais usados na mistura fundem em baixas temperaturas e sua remoção pode provocar distorções e rachaduras nas peças, principalmente se o pó cerâmico é sub-micrométrico e as peças são espessas.

Resumindo, em comparação com a MI tradicional, a LPIM envolve custos de processo mais baixos e moldes significativamente menores, pois tem pouco desgaste de equipamento e de moldes, resultando em menor contaminação das peças. O equipamento é menor (e os moldes também), o processo é mais simples, ou seja, não precisa misturar em separado, peletizar e granular, e mais barato, pois as pressões e temperaturas empregadas são menores. Também são menores os tempos de remoção de ligantes, que se dá em temperaturas mais baixas. Adicionalmente, pode-se reciclar facilmente as sobras e a produção típica varia desde 100 peças a 10.000 peças por lote.

As principais diferenças entre os processos de injeção em alta e em baixa pressão estão resumidas na tabela a seguir (Tabela 1). Apesar dos dois processos apresentarem dificuldades para a extração dos ligantes utilizados na moldagem, a moldagem por injeção a alta pressão é muito mais utilizada, principalmente pela dificuldade em se remover os ligantes no processo de moldagem em baixa pressão, especialmente com pós cerâmicos finos.

Tabela 1 – Diferença entre os processos MI tradicional e LPIM.

Características	Alta Pressão (MI tradicional)	Baixa Pressão (LPIM)
-----------------	----------------------------------	-------------------------

Ligante	Termoplásticos, termofixos	Parafinas, ceras
Corpo Cerâmico	Corpo fundido viscoso $\eta=100-1000 \text{ Pa.s}$	Pasta de filme líquido $\eta=1-4 \text{ Pa.s}$
Temperatura de Processamento	120°C – 200°C	60°C – 100°C
Pressão de injeção	> 50MPa	0,2 – 5 MPa
Custo do Ferramental	Alto	Baixo
Desgaste do Ferramental	Alto	Baixo
Primeira Queima	> 450°C	< 250°C

Diversos estudos vêm demonstrando que a má distribuição de ligantes em peças cerâmicas, principalmente nas peças espessas, é responsável pelo aparecimento de muitos defeitos na etapa de sinterização. Portanto, a qualidade final de um corpo cerâmico espesso e de formas complexas, quando moldado por injeção, não depende apenas da etapa de remoção dos ligantes, mas também da injeção propriamente dita. Quanto mais espessa e complexa a peça, maior a necessidade de homogeneidade na mistura.

Outro fator importante, e que não deve ser esquecido, é que o veículo orgânico (VO) usado na injeção e em grande parte o responsável pelo sucesso do processamento, é removido após a conformação e, por isso, a quantidade adicionada na mistura com o pó cerâmico deve ser a menor possível. A extração de VO pode ser dividida em três estágios:

- 1) Aquecimento até o ponto de fusão da suspensão durante a qual a peça comporta-se como um sólido quebradiço;
- 2) Aquecimento acima do ponto de fusão, antes que boa parte do VO seja removido, durante a qual a suspensão comporta-se como um líquido viscoso;
- 3) Depois da remoção de alguns componentes do VO, a fração de volume de pó cerâmico aumenta e são perdidas as propriedades de fluidez. Nesta etapa, a peça comporta-se novamente como um sólido quebradiço.

Alta fluidez, com alta fração em volume de pó, é requerida para o processamento em baixas pressões. Portanto, especificamente no caso das cerâmicas, se faz necessária a estabilização das partículas de pó finamente dispersas no ligante, o que é obtido pela adição de surfactantes de cadeia “curta” ($C_{16} - C_{22}$), cujo papel é promover a repulsão entre as partículas. Para que se assegure uma firme adsorção das moléculas na superfície das partículas, os surfactantes devem possuir um grupo funcional adaptado às características químicas do pó que será utilizado. Adicionalmente, vários agentes dispersantes podem ser usados para promover a repulsão estérica em misturas que contenham polímeros ou ceras e pó cerâmico, principalmente ácidos graxos (carboxílicos) saturados e insaturados. Para óxidos cerâmicos, como a alumina, a afinidade de adsorção é fortemente dependente do tipo de ácido.

É sabido que para que se obtenham peças livres de vazios e tensões, e com densidade uniforme, deve-se escolher com cuidado o chamado ligante principal ou primário (que aparece em maior quantidade). A seleção dos auxiliares de moldagem, por sua vez, deve levar em conta os seguintes fatores, no caso de moldagem por injeção a alta pressão:

- Ligantes que são higroscópicos ou voláteis (na temperatura de moldagem) devem ser descartados, pois criam defeitos nas peças durante a extração de ligantes;
- Ligantes que migram excessivamente durante a moldagem devem ser desconsiderados, pois podem causar esfoliamento, delaminação e colapso das peças;
- Ligantes com baixo ponto de fusão podem ser vantajosos durante a moldagem, porque têm menor resistência ao fluxo. Entretanto, o baixo ponto de fusão pode criar problemas no estágio de remoção do ligante, por promover distorções nas peças;
- O ligante deve ter um ponto de amolecimento acima da temperatura de transição vítrea (T_g). A alta viscosidade é essencial para manter disperso o pó fino e para produzir a fricção e o cisalhamento necessários para realizar a mistura adequada.

A alta viscosidade também é essencial para produzir pressão axial durante a moldagem, mas não deve ser tão alta a ponto de dificultar o fluxo através dos estreitos canais dos moldes;

- Deve-se levar em conta também, ao escolher o ligante, a dependência da tensão de escoamento com o tempo. O tempo de cura, no caso de termofixos, ou o tempo que o ligante leva para endurecer por resfriamento, no caso de termoplásticos, que deve ser longo o suficiente para que se possa misturar, deaerar e também permitir que os restos de material possam ser reusados;

- O ligante não deve induzir deformações anisotrópicas nas partes moldadas (com tração ou expansão excessivas). A mistura deve solidificar em uma temperatura acima da temperatura do molde, e depois de curado (no caso de termofixos), deve ser removida sem dano nas partes moldadas;

- Na seleção do ligante, deve ser levado em conta também o passo seguinte, que é a remoção dos ligantes. De um modo geral, pode-se dizer que um ligante adequado é aquele que:

- Tem boas propriedades de fluxo;
- É estável sob condições de mistura e moldagem;
- Tem boa compatibilidade com os outros componentes da mistura;
- Promove adequada resistência às partes moldadas após a sua extração;
- Deixa um resíduo mínimo depois da sua remoção;
- Tem vida de prateleira longa;
- Tem baixo custo.

Exemplos de ligantes que podem ser usados em MI incluem termoplásticos e termofixos, ceras, compostos orgânicos solúveis em água, entre outros.

O fluxo de uma massa plástica dentro da cavidade do molde é governado por suas propriedades reológicas. A reologia é a ciência que descreve o comportamento de um fluxo ou a deformação de materiais sob a influência de tensões

que lhes são aplicadas. Os fatores usados para caracterizar o comportamento reológico de uma mistura são a taxa de cisalhamento e a dependência da viscosidade com a temperatura. Estes fatores permitem determinar as condições ótimas de processamento, o equipamento apropriado e a composição química do ligante usado para a moldagem por injeção. Idealmente busca-se um fluido com comportamento próximo ao newtoniano, ou seja, no qual a viscosidade é constante e independe do aumento da taxa de cisalhamento.

O comportamento reológico da mistura no tanque é muito dependente do tamanho e forma das partículas do pó. A recomendação do fabricante deste tipo de equipamento é que o tamanho médio das partículas de pó a ser injetado deva ser maior que 1 μm , pois abaixo deste tamanho de partícula a reologia da mistura é alterada, isto é, o fluido deixa de ser newtoniano, como o recomendado. Pós finos, no entanto, permitem a obtenção, ao final do processo, de peças com densidade elevada, com tempos de sinterização relativamente curtos, em temperaturas menores.

O efeito da presença de óxidos na decomposição de ligantes é muito maior quando a queima é feita ao ar. Segundo a literatura, a presença de óxidos reduz a temperatura em que ocorre a perda de massa em misturas de ligante e pó, quando comparadas ao polímero puro. Há também a formação de resíduos carbonáceos durante a remoção dos aditivos de moldagem, devido a reações de desidratação e dehidrogenação, que resultam em ligações laterais entre as cadeias de carbono (*cross-linking*).

A seguir serão descritos alguns métodos comumente empregados para a extração dos ligantes orgânicos de corpos a verde.

Métodos de extração

Os métodos de extração dos ligantes podem ser divididos em várias categorias que, na prática, freqüentemente são empregadas em conjunto. Há, no entanto, duas categorias principais, caracterizadas pela extração térmica e pela extração com solvente. Os modelos existentes para extração de ligantes, geralmente pressupõem um processo idealizado, com uma peça formada de esferas de tamanho

único. Durante a extração dos ligantes, a profundidade na peça de onde o ligante se origina aumenta continuamente.

Extração térmica

A extração térmica é baseada na remoção do ligante por elevação da temperatura, com a peça exposta ao ambiente do forno. Uma de suas variantes, o chamado *wicking*, é o processo no qual o ligante líquido, com baixa viscosidade, é "sugado" por forças capilares em um meio poroso que envolve a peça. Os componentes líquidos de baixa viscosidade do ligante podem ser absorvidos por um pó inorgânico que envolve a peça. É o processo conhecido como fluxo capilar em leito poroso (*wicking*).

No processo *wicking*, o fluxo capilar do líquido através do pó que envolve a peça impede que se forme uma descontinuidade líquido-vapor na superfície do corpo injetado, que poderia provocar a formação de defeitos na peça. Este método proporciona suporte adicional às peças, evitando distorções, melhor uniformidade térmica, redução no gradiente de pressão parcial de gás na superfície da peça e absorção homogênea do ligante removido da peça. Sem o pó do leito como suporte, o material pode fundir e escoar formando uma peça disforme.

Na ausência de *wicking*, a extração é baseada na evaporação dos componentes com baixo peso molecular, ou dos produtos da decomposição térmica de moléculas maiores, e sua remoção através do meio poroso formado pelo corpo já parcialmente sem ligante, por difusão ou permeação. O ligante pode ser removido na forma gasosa, por difusão ou permeação, seguido de decomposição térmica ou quebra de cadeias. Espécies com baixo peso molecular têm alta mobilidade em temperaturas moderadas.

A degradação térmica representa o método mais usado para a remoção dos ligantes de corpos a verde, devido à sua relativa simplicidade. Apesar de ser usada já há alguns anos, o seu mecanismo ainda não é bem compreendido. Isto dificulta a otimização do processo, que freqüentemente demanda um tempo longo, da ordem de dias ou semanas, para se obter uma peça livre de defeitos. Para peças com grão fino e

paredes grossas o risco de formação de defeitos, como bolhas e rachaduras, é muito maior.

Extração a vácuo

Este processo não utiliza leito de pó como o anterior. As peças ficam expostas ao ambiente. Na extração dos ligantes, as peças constituídas de partículas pequenas têm o raio dos poros diminuído, o que implica em longos ciclos para a remoção dos ligantes. Neste caso, o emprego de vácuo poderia diminuir o tempo de remoção dos ligantes. Há, no entanto, outras limitações na extração a vácuo, que são associadas com a dificuldade na transferência de calor, a conseqüente falta de controle da temperatura e uma pequena taxa de decomposição dos ligantes de maior peso molecular, pela ausência de agentes oxidantes.

O emprego de vácuo ainda pode resultar na formação de defeitos nas peças através da ebulição dos constituintes de baixo peso molecular. Ainda assim, a extração a vácuo é indicada para a remoção de ceras. Este processo tem como vantagem a eliminação da reação exotérmica de oxidação dos ligantes na superfície da peça, permitindo o controle da difusão de voláteis e minimizando a formação de pressão interna de gás.

Pirólise em atmosfera inerte

Pirólise é a decomposição de um material por ação do calor. Polímeros que contém somente carbono e hidrogênio decompõem-se em H_2 e CO_2 ao ar e formam resíduos carbonáceos em atmosfera inerte ou redutora. Vários materiais cerâmicos, não-óxidos, não podem ser queimados ao ar. Por exemplo, o carboneto de silício não tolera atmosfera oxidante. Por esta razão, é importante o uso de atmosfera não-oxidante na extração dos ligantes e na sinterização de vários materiais. Durante os estágios iniciais da decomposição dos ligantes ao ar, ocorre à quebra de cadeias poliméricas, *cross-linking* (ligação entre cadeias) e ciclização. A quebra das cadeias poliméricas forma radicais livres que podem modificar monômeros ou ainda reagir inter e intramolecularmente. Na ausência de oxigênio, como em atmosfera de N_2 , por exemplo, os processos de polimerização são menos pronunciados. Por outro lado,

formam-se compostos aromáticos extremamente difíceis de decompor, que deixam resíduos carbonáceos.

Remoção dos ligantes sob alta pressão

Outra maneira de extrair ligantes consiste no emprego de ar ou atmosfera não-oxidante, acima da pressão atmosférica. A vantagem deste processo reside no fato de que a alta pressão de gás favorece a difusão, e suprime o gradiente de pressão no interior das peças. A máxima remoção de ligante ocorre em altas pressões, com pequenas taxas de aquecimento.

Extração por solvente

A extração por solvente é baseada na remoção por imersão, durante a qual um componente do ligante é dissolvido no solvente onde a peça está imersa, criando-se uma estrutura porosa adequada para a extração térmica subsequente. Uma variação deste método é a extração por vapor de solvente. É interessante notar que, neste caso, o solvente evapora em temperatura elevada e cria uma estrutura porosa no corpo a verde. Neste processo, uma câmara contendo a peça e um solvente adequado é colocada em um banho de água aquecida. Esta peça é apoiada sob um substrato poroso que fica dentro da câmara, em um nível mais alto que o nível do solvente. Em outra variação deste método, a peça pode primeiro passar por uma extração de vapor de solvente e após ser imersa no solvente líquido. Estas técnicas são freqüentemente combinadas para acelerar o processo de extração dos ligantes.

Extração supercrítica

Na extração supercrítica, o corpo a verde é submetido à extração por um solvente, normalmente CO₂ em condições acima do seu ponto crítico. Outros solventes podem ser utilizados, dependendo da solubilidade dos componentes do ligante. Assim como ocorre na extração por solvente, também neste método nem sempre todo o VO consegue ser removido, necessitando muitas vezes de outro método complementar.

Extração catalítica

A empresa BASF desenvolveu um método em que o ligante, baseado em poliacetal, é removido autocataliticamente em uma atmosfera contendo ácido nítrico. A reação auto-catalítica ocorre abaixo do ponto de amolecimento do ligante. Graças à baixa temperatura de decomposição, não há formação de fase líquida no corpo, evitando assim a formação de deformações na peça cerâmica. Existem alguns documentos na literatura patentária que descrevem processos de produção de peças cerâmicas. Dentre eles destacam-se:

O pedido internacional de patente WO 9107364, de Hoechst Celanese Corporation, que descreve um processo para retirar o ligante poliacetal de um corpo cerâmico a verde. O processo compreende a extração por um método que consiste em uma taxa de aquecimento variável, onde a taxa decresce a partir do momento que o corpo a verde atinge a temperatura de degradação do poliacetal. No entanto, a composição consiste de um pó cerâmico e o poliacetal como ligante, além da etapa da extração dos ligantes ser muito demorada.

O pedido de patente norte-americano US 2002/0058136, de Mold Masters Limited, descreve um método de produção de peças de cerâmica por moldagem por injeção. O processo consiste em adicionar uma composição contendo um pó cerâmico e um ligante e, quando esta mistura estiver fundida, acrescenta-se um gás à mistura e seqüencialmente injetando a referida mistura no molde. Posteriormente, efetua-se a etapa de remoção dos ligantes. No entanto, a referida invenção trata-se de uma injeção à alta pressão e existe a adição de um gás à mistura anteriormente à injeção.

A patente norte-americana US 5,098,942, de Fraunhofer Gesellschaft, trata de uma composição ligante para moldagem por injeção ou extrusão de peças cerâmicas compreendendo polivinil acetato e um componente pastificante e amaciante do fundido. Contudo, o ligante escolhido foi o polivinil acetato.

A patente européia EP 0419757, de Rockwell International Corporation, descreve um processo para produção de corpos cerâmicos através de moldagem por injeção. A composição a ser injetada consiste em um ligante plástico, um pó cerâmico.

No entanto, o ligante utilizado é um ligante plástico. Adicionalmente, o pó cerâmico reivindicado não é a alumina.

A patente europeia EP 0125912, de NGK Insulators, descreve um método de produção de peças de cerâmica complexas que consiste em misturar um pó cerâmico com um aditivo para moldagem, que pode ser uma cera, injetar o material, remover o aditivo de moldagem e sinterizar o corpo cerâmico. No entanto, trata-se de um processo de injeção a alta pressão.

A patente norte-americana US 4,713,206, de NGK Insulators, descreve um processo para remover a cera utilizada como ligante em peças de cerâmica. O processo é caracterizado pelo fato de colocar o corpo cerâmico moldado sobre um outro corpo cerâmico, este na forma de favo e aquecendo o primeiro corpo cerâmico para retirar o ligante. No entanto, o processo de retirada do ligante é diferente daquele promovido pela presente invenção.

A patente norte-americana US 6,319,459, de Kemet Electronics Corporation, descreve um processo para remover ligantes orgânicos ácido-básicos de um pó metalúrgico compacto, o qual consiste em imergir o referido pó compacto em uma solução alcanolamina, em uma temperatura entre 50°C e 100°C, e fazer reagir o pó compacto com o ligante orgânico para formar um sal solúvel em água.

A patente norte-americana US 6,051,184, de Mold Research Co., Ltd., descreve um processo de moldagem por injeção de uma peça metálica que compreende um pó metálico e um ligante orgânico. O ligante se constitui por poder ser formado por diferentes compostos orgânicos, tais como polioximetileno, polipropileno, resina termoplástica, os quais apresentam características físico-químicas específicas, que são misturados em diferentes proporções. A referida patente descreve, ainda, um processo de moldagem por injeção e sinterização de um pó metálico, no qual a etapa de moldagem compreende uma composição que consiste de pó metálico e um ligante orgânico similar ao anteriormente descrito.

A patente norte-americana US 5,531,958, de BASF Corporation, descreve um processo para controlar a razão de desacoplamento de peças de cerâmica ou metal, moldadas por injeção, usando controle catalítico que se dá pelo ajuste da razão

de fluxo do gás de purga ou do catalisador. O processo inclui um ligante polimérico e utiliza um forno que é aquecido a uma temperatura abaixo do ponto de fusão do ligante.

A patente norte-americana US 5,419,857, de Praxair Technology, Inc., descreve um processo para remoção de ligante de uma peça cerâmica através do aquecimento da peça, o qual se dá com o aumento constante da temperatura até que a mesma atinja o ponto máximo em que a peça começa a perder massa em um ambiente de gás inerte.

Entretanto, nenhum dos relatos acima contorna as dificuldades da técnica e/ou propõem um processo para extração de ligantes de peças injetadas a baixa pressão através de um sistema parcialmente isostático.

Sumário da invenção

A presente invenção trata de um processo para a extração dos ligantes de peças injetadas a baixa pressão. A produção de peças cerâmicas por moldagem por injeção a baixa pressão mostrou-se um processo robusto e confiável, que viabilizou a produção de grande quantidade de peças com qualidade e reprodutibilidade. A etapa mais crítica do processo de fabricação de peças cerâmicas na moldagem por injeção consiste no processo de extração dos ligantes, que pode provocar distorções nas peças.

É, portanto, um objeto da presente invenção fornecer um processo de extração de ligantes rápido, e que mantenha a peça injetada íntegra após a etapa de extração dos ligantes.

Em um outro aspecto, sendo, portanto, um outro objeto da presente invenção, é provido um processo para extração de ligantes de peças injetadas a baixa pressão através de um sistema parcialmente isostático sob pressão.

O dispositivo da invenção pode ser utilizado em processos para extração de ligantes de peças injetadas a baixa pressão em sistema parcialmente isostático, ou em outros processos para extração de ligantes de peças. É, portanto, um adicional objeto da presente invenção proporcionar processos para extração de ligantes que façam uso do dispositivo da invenção.

Em ainda outro aspecto, sendo, portanto, um outro objeto da presente invenção, são providas peças injetadas a baixa pressão que apresentam características melhoradas.

Breve Descrição das Figuras

A figura 1 mostra uma peça cerâmica injetada em baixa pressão, utilizada nos experimentos relativos ao estudo do processo de extração dos ligantes.

A figura 2 mostra um sistema de vácuo para a extração isostática de aditivos de peças de cerâmica injetadas.

A figura 3 mostra a câmara onde é feita a extração parcialmente isostática sob pressão para a extração dos ligantes.

Descrição Detalhada da Invenção

O processo de extração dos ligantes de peças a verde (isto é, peças cerâmicas ou metálicas recém conformadas, contendo os ligantes e aditivos de conformação, normalmente, substâncias orgânicas de baixo ponto de fusão, geralmente envolvendo várias etapas) é freqüentemente muito demorado, podendo levar semanas. Isso envolve altos custos, sendo a etapa do processo onde ocorre a maior parte das perdas por formação de defeitos. Estas observações são válidas para peças cerâmicas produzidas por colagem, prensagem ou moldagem por injeção e, também, para peças produzidas por "metalurgia do pó", em geral. As dificuldades encontradas no processo de extração dos ligantes são ainda maiores quando o pó apresenta pequeno tamanho de partícula. Durante a extração dos ligantes pode ocorrer a formação de bolhas e rachaduras pela rápida expansão dos gases do veículo orgânico usado na moldagem. Por este motivo, os inventores desenvolveram um novo método de extração de ligantes, objeto desta patente, que é rápido e produz peças íntegras e de qualidade.

Moldagem por injeção

Para o estudo da decomposição dos ligantes foi usado um paralelepípedo espesso (10mm de espessura, 63mm de comprimento e 34mm de largura - Fig. 1). As peças cerâmicas foram injetadas a baixa pressão em uma injetora MIGL-33 (Peltsman-USA), a 90°C e 0,4 MPa, a partir de uma mistura de alumina (Al_2O_3) A1000-SG da

Alcoa, com 0,4 μm de diâmetro médio de partícula, e materiais orgânicos baseados em ceras e ácidos carboxílicos, sendo o ligante principal a parafina 125 da Petrobras. As peças foram colocadas na câmara e, então, aquecidas até 300°C, sob pressão de até 1 kbar, permanecendo nestas condições por um tempo que dependeu da espessura da peça. O material orgânico e os produtos de sua degradação ficaram retidos nos interstícios do leito de pó. O leito de pó que envolveu a peça era de alumina A1000-SG (podendo ser outro material particulado), com ou sem a adição de um lubrificante sólido (que pode ser grafite).

Após a extração, as peças foram queimadas ao ar (fora da câmara) até 1000°C por 8 horas, e, por último, foram sinterizadas a 1°C/min, até 1600°C por 2 horas.

Extração dos ligantes

Há uma diferença significativa entre evaporar o ligante puro e remover o ligante de um compacto de pó. Por inúmeras razões, a decomposição de ligantes em uma peça injetada é mais complexa que a decomposição de um filme polimérico fino. A análise da degradação de polímeros puros, sem a presença de partículas cerâmicas, é satisfatória somente nos estágios iniciais da degradação. O processo de extração dos ligantes de um corpo cerâmico a verde não pode ser considerado como um simples problema de fluxo material através de um meio poroso. De fato, modelos simplificados do processo de remoção dos ligantes não reproduzem satisfatoriamente as observações experimentais.

O pó cerâmico desempenha um papel importante na extração do VO e pode catalisar a decomposição ou reagir diretamente com o ligante. A estrutura da superfície dos grãos, o número de grupos hidroxila, a porcentagem de água livre, a quantidade de oxigênio adsorvido na superfície do óxido e impurezas na superfície podem afetar o processo de decomposição do ligante. Na extração do VO ocorrem processos simultâneos de decomposição e evaporação das moléculas do ligante, que serão determinantes da taxa de remoção do VO.

Extração parcialmente isostática sob pressão

Não foi encontrado na literatura nenhum relato de método de extração de ligantes rápido e, principalmente, eficiente para ser utilizado com peças espessas e com tamanho de partícula menor que $1\mu\text{m}$. Em função de tal lacuna, os presentes inventores desenvolveram um novo método de extração, com o intuito de reduzir significativamente o tempo necessário para a extração dos ligantes de peças injetadas de pós submicrométricos e, ainda assim, obter peças sinterizadas livres de defeitos especialmente adaptado a estas circunstâncias.

Normalmente, os processos de extração são otimizados para o emprego com peças espessas ou para peças conformadas com pós finos. Não existe um processo eficiente de extração que contemple estes dois aspectos. O método da presente invenção reúne elementos comuns a outros métodos de extração de ligantes, sendo mais rápido do que estes, sem que ocorram os defeitos que normalmente tendem a ocorrer nos métodos convencionais, pois a pressão externa alta impede o desenvolvimento de bolhas oriundas da decomposição do ligante. O princípio básico do método da presente invenção consiste em envolver a maior parte do corpo a verde por pó cerâmico, sobre o qual é aplicada uma pressão externa, que compacta o pó, tornando-o rígido. Basicamente, tem-se uma peça envolta em pó cerâmico que, devido à aplicação de pressão externa, torna-se uma forma rígida. À medida que a temperatura aumenta, os ligantes orgânicos se fundem, e são, então, conduzidos capilarmente pelos interstícios do envoltório de pó, o qual continua mantendo a forma rígida original.

A aplicação de pressão externa a um sistema granular faz com que existam forças comprimindo as partículas umas contra as outras. Como existem forças de atrito entre as partículas do pó, que são proporcionais às forças que comprimem as partículas umas contra as outras, o pó se tornará cada vez mais rígido à medida que a pressão de compactação for aumentando. A tensão de cisalhamento (τ) do sistema granular pode ser expressa por meio da relação:

$$\tau = \mu P$$

onde μ é o coeficiente de atrito interno entre as partículas de pó, e P é a pressão atuando sobre o sistema.

Pode-se enrijecer um sistema granular solto submetendo-o a uma compactação externa, mantendo, contudo, a região entre partículas (interstícios) a uma pressão menor, ou mesmo vácuo.

Em um outro aspecto da presente invenção, e buscando evitar alguns dos defeitos observados mais freqüentemente na etapa de extração dos ligantes de peças espessas, como bolhas e rachaduras, e acelerar o processo, os presentes inventores desenvolveram um dispositivo cuja finalidade precípua foi facilitar o processo de remoção de ligantes.

Tal dispositivo consiste de uma célula, conforme descrita na Fig. 3, a qual é feita de uma câmara de aço, onde é aplicada pressão e onde se preenche com pó cerâmico ou outro material particulado (podendo ser feito vácuo entre as partículas). Nesta célula a peça é colocada no meio do pó cerâmico e está sujeita à pressão externa.

Pré-sinterização e sinterização

Assim que os ligantes orgânicos são extraídos, as peças são pré-sinterizadas ao ar, até uma temperatura de 1000°C. Após este tratamento, as peças podem receber acabamento, por lixamento, caso seja necessário eliminar algum defeito superficial existente e melhorar a aparência externa. Em seguida, todas as peças são sinterizadas ao ar, sobre superfície refratária recoberta com uma fixa camada de pó de alumina A-1, em forno com elementos de aquecimento de MoSi_2 , com rampa de temperatura de 1°C/min até 1600°C. A sinterização procede, a esta temperatura, por mais duas horas.

Exemplo

Testes preliminares em câmara com vácuo nos interstícios (aplicação apenas de pressão atmosférica – Fig. 2), mostraram a viabilidade do uso da pressão. As peças cerâmicas a verde, com 10mm de espessura, imersas no pó cerâmico,

tiveram os ligantes extraídos em um tempo bem reduzido, se comparado a outros métodos. Basta observar as patentes americanas relativas ao processo de remoção de ligantes de peças cerâmicas feitas por injeção, de acordo com as quais os ligantes de peças espessas devem ser extraídos durante várias semanas em atmosfera inerte (N₂), para se obter peças livres de defeitos.

Através do método de extração de ligantes parcialmente isostático sob pressão da presente invenção é possível reduzir drasticamente o tempo necessário para a extração dos ligantes de peças injetadas com pó sub-micrométrico, a baixa pressão. Peças de Al₂O₃ de grande seção transversal podem, portanto, ser obtidas livres de defeitos, procedendo à extração dos ligantes de duas formas:

- Fluxo capilar convencional, com patamar longo (da ordem de 34 horas) em 170°C.
- Extração parcialmente isostática sob pressão, em tempo de alguns minutos.

O método de extração parcialmente isostático acelera substancialmente o processo de extração de ligantes. Através da pressão externa mais alta, o pó do leito provoca um impedimento mecânico que evita o desenvolvimento de bolhas oriundas da decomposição dos ligantes.

Apesar da maior complexidade do método, o processo de extração de ligantes parcialmente isostático sob pressão reduz significativamente o tempo de extração dos ligantes. Deste modo, reduz-se significativamente o consumo de energia e, por conseguinte, os custos de produção.

Os versados na área apreciarão que pequenas variações no processo de remoção de ligantes da presente invenção devem ser compreendidas como dentro do conceito inventivo da mesma e de suas reivindicações. Da mesma forma, peças obtidas por processos de remoção de ligantes da presente invenção devem ser compreendidas como dentro do conceito inventivo da mesma e de suas reivindicações.

Reivindicações

Processos para extração de ligantes de peças injetadas,
Dispositivo para a extração de ligantes de peças,
Peças injetadas a baixa pressão

1. Processo para extração de ligantes de peças injetadas a baixa pressão, compreendendo uma etapa de remoção dos aditivos do corpo, caracterizado pelo fato de que a referida remoção dos aditivos ser realizada em um sistema de extração parcialmente isostático.
2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que as peças injetadas a baixa pressão são de cerâmica ou de metal.
3. Processo, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que as peças injetadas são constituídas por partículas sub-micrométricas de pó.
4. Processo, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado por envolver a maior parte da peça injetada em pó cerâmico, e por aplicar sobre a mesma uma pressão externa sobre o pó, sendo que a região intersticial do pó está a uma pressão menor.
5. Processo, de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que o referido sistema é submetido a aquecimento.
6. Processo, de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que a pressão externa mais elevada provoca um impedimento mecânico que evita o desenvolvimento de imperfeições oriundas da decomposição.
7. Processo, de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que a pressão exercida comprime as partículas, umas contra as outras, gerando uma força de atrito proporcional.
8. Processo, de acordo com a reivindicação 6 ou 7, caracterizado pelo fato do pó ficar mais ou menos compactado de acordo com o aumento ou diminuição da pressão de compactação.
9. Processo, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo referido aquecimento ser ajustado em diferentes taxas até alcançar a temperatura de 300°C.

10. Peças injetadas a baixa pressão caracterizadas pelo fato de que seus aditivos são removidos em um sistema de extração parcialmente isostático sob pressão.

11. Dispositivo para a extração de ligantes de peças caracterizado pelo fato de compreender uma célula ou câmara preenchida com pó cerâmico à qual se aplica pressão.

12. Dispositivo, de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de a referida célula ou câmara ser uma câmara de aço.

13. Processo para extração de ligantes de peças injetadas caracterizado por compreender o uso de um dispositivo que consiste de uma célula ou câmara preenchida com pó cerâmico à qual se aplica pressão.

Figuras
Figura-1

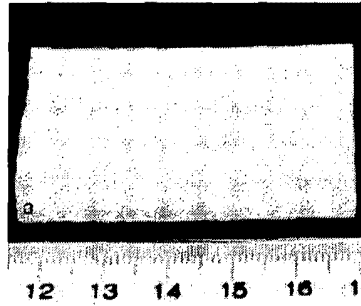


Figura 2

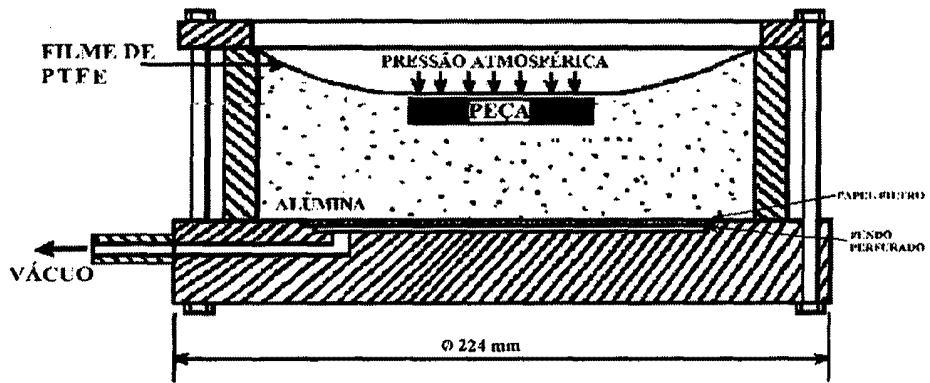
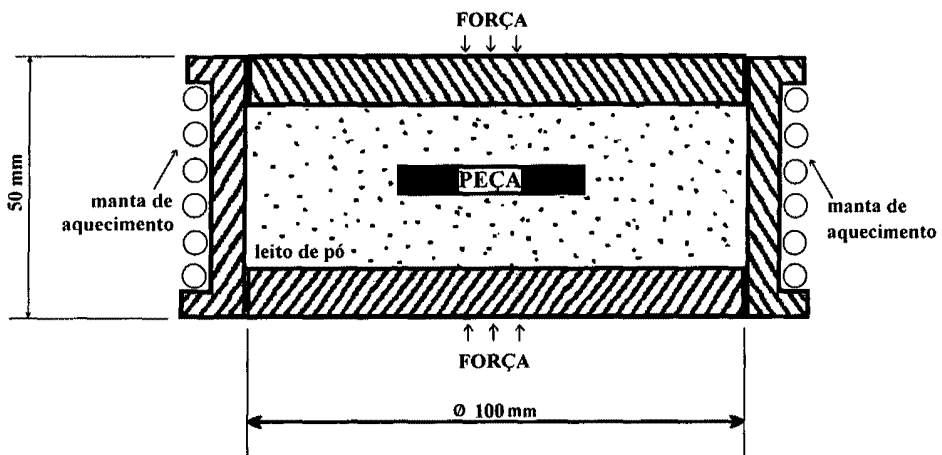


Figura 3



Resumo

(Processos para extração de ligantes de peças injetadas,
Dispositivo para a extração de ligantes de peças,
Peças injetadas a baixa pressão)

A presente invenção trata de um sistema de remoção de ligantes de peças a verde, moldadas por injeção a baixa pressão, de pós cerâmicos ou metálicos, pelo método de extração parcialmente isostática sob pressão; são também descritas peças obtidas pelo referido processo e dispositivos para a extração de ligantes de peças.