

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS
PGCIMAT

Produção de peças de cerâmica avançada
com perfil complexo¹

Janete Eunice Zorzi

Tese realizada sob a orientação do Dr. João Alziro Herz da Jornada, e co-orientação do Dr. Cláudio Antônio Perottoni, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, da UFRGS, em preenchimento final dos requisitos para a obtenção do grau de Doutor em Ciências dos Materiais.

Porto Alegre, outubro de 2001.

¹Trabalho parcialmente financiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP), pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul (FAPERGS).

Dedico este trabalho ao Cláudio
e à minha família.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer ao Prof. Jornada pela orientação deste trabalho, pela paciência, confiança e apoio durante todos estes anos de agradável convivência;

Gostaria de agradecer a todos os colegas do Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados, LAPMA, pelo auxílio que me prestaram nos momentos de dificuldade;

Agradeço também ao pessoal da Eletrônica, Biblioteca, Oficina de Vidros, Oficina Mecânica e do Laboratório de Difração de Raios X do IF/UFRGS, pela paciência e atenção dispensadas. Em especial ao Mauro Fin, Sílvia, César, Geci e principalmente ao Betinho e ao Otelo pelas vezes em que me socorreram;

Agradeço ao Instituto de Química da UFRGS, pelo uso dos equipamentos de análise térmica, em especial aos Profs. César e Paulo Brenner;

Agradeço à empresa Adler-Guttel pela confiança no nosso trabalho;

Agradeço ao Prof. Júpiter P. de Souza do ICTA/UFRGS pela colaboração;

Agradeço ao funcionários de IF/UFRGS que de uma forma ou de outra foram prestativos durante a realização deste trabalho;

Meu agradecimento também aos bolsistas de iniciação científica que me auxiliaram ao longo deste trabalho, em especial ao André M. Takimi;

Gostaria de agradecer também à empresa Alcoa pelas aluminas doadas para a realização deste trabalho;

Agradeço à CAPES pela bolsa de doutorado e ao PGCIMAT pelo auxílio, em especial meu agradecimento à Janice Lapa;

Cláudio, a você meu agradecimento especial, não apenas pela co-orientação, que extra-oficialmente sempre existiu, mas por tornar realidade um sonho de infância. Obrigado por você existir e dar sentido à minha vida.

RESUMO

Nesta Tese são estudados o processo de moldagem por injeção a baixa pressão de pós cerâmicos submicrométricos e a extração dos ligantes orgânicos utilizados durante a moldagem, com o objetivo de ampliar o entendimento dos aspectos científicos envolvidos no processo, bem como desenvolver tecnologia nacional para a produção robusta de peças cerâmicas de alta qualidade. A moldagem por injeção a baixa pressão apresenta vantagens na produção de peças cerâmicas complexas, quando comparada à moldagem por injeção tradicional. É mais simples e barata, porém apresenta problemas na remoção da mistura de ligantes. As dificuldades envolvidas neste processo são ainda maiores quando se considera a confecção de peças cerâmicas espessas preparadas com pó submicrométrico. Este último, por outro lado, permite a obtenção de corpos sinterizados com alta densidade e excelentes propriedades mecânicas. Para viabilizar o emprego desta técnica, fez-se necessário desenvolver, neste trabalho, uma formulação de ligantes adequada para a injetora utilizada, bem como otimizar os parâmetros de injeção, além do desenvolvimento e confecção dos moldes necessários à injeção das peças. O pó cerâmico utilizado foi alumina (Al_2O_3) submicrométrica de alta pureza e o ligante principal foi a parafina. O processo desenvolvido permitiu a produção de lotes de peças de cerâmica de ótima qualidade, com excelente reprodutibilidade, que foram muito bem aceitas no mercado, em um projeto de interação com a indústria. O processo se mostrou robusto, confiável e adequado para suprir uma importante demanda, que está surgindo no Brasil, por pequenos lotes de peças de cerâmicas avançadas, com diferentes formas e características.

Com o objetivo de verificar se os defeitos observados em algumas peças sinterizadas poderiam ter sua origem rastreada até a etapa de conformação da peça cerâmica, foi desenvolvido um método para medida da distribuição de pó cerâmico em corpos "a verde", baseado na absorção de radiação X e γ de diferentes energias. A variação da distribuição de material cerâmico é obtida através da medida da absorção relativa da radiação de diferentes comprimentos de onda, proveniente de uma fonte de ^{241}Am , ao atravessar seções finas de um corpo injetado a baixa pressão. Esta medida, feita em distintas posições, permitiu traçar o perfil de densidade relativa ao longo de diferentes eixos da amostra. Os resultados obtidos demonstram que a concentração de Al_2O_3 em diferentes pontos da amostra a verde não varia mais que 1% em peso, e não pode ser responsável pelas rachaduras que surgem durante a etapa de extração dos ligantes. Também utilizou-se radiografias para verificar macrodefeitos decorrentes da injeção, defeitos esses que foram sanados após a otimização dos parâmetros de injeção.

Para a remoção de ligantes de peças com paredes finas (até cerca de 7 mm), mesmo quando injetadas com pó submicrométrico, o método da extração por capilaridade, que utiliza leito de pó, mostrou-se bastante adequado. No entanto, para a remoção dos ligantes de peças espessas, fez-se necessário desenvolver dois métodos: o primeiro utiliza a técnica do fluxo capilar em leito de pó convencional (*wicking*), com um longo patamar em 170°C , e o segundo, totalmente desenvolvido por nós, utiliza ao mesmo tempo pressão externa, vácuo nas regiões intersticiais entre as partículas do leito de pó e capilaridade. Neste último, o corpo a verde é envolvido em pó cerâmico, sob vácuo e compactado pela ação da pressão externa que atua sobre o pó, através de uma membrana. Este método propicia uma redução substancial no tempo de extração dos ligantes, sem a formação de bolhas

e rachaduras indesejáveis. Ambos os métodos foram implementados com sucesso neste trabalho.

Durante o processo de extração de ligantes ao ar, ocorrem complexas reações químicas superficiais, dando origem a uma casca dura nas peças parcialmente queimadas a 250°C. Para melhor compreender alguns aspectos do mecanismo de decomposição dos ligantes, foi estudado o processo de queima dos corpos a verde, em diferentes atmosferas, utilizando diversas técnicas de análise. Durante a extração dos ligantes ocorre um acúmulo de carbono na superfície das peças, que escurecem significativamente. Este acúmulo é devido aos ligantes que migram para a superfície com o aquecimento e sofrem degradação oxidativa. A película que se forma na superfície das peças apresenta uma dureza significativa, cerca de 10 vezes maior do que no centro da amostra. Esta casca mostrou ser prejudicial ao processo de extração dos ligantes de peças espessas.

Foi observado, por meio de medidas de absorção no infravermelho (*FTIR*), que os ácidos carboxílicos presentes na mistura ligante reagem com a superfície da alumina, formando sais carboxilatos. A presença destes sais torna-se mais acentuada nas peças queimadas em 250°C, temperatura na qual se forma a casca dura. O conjunto de resultados obtidos sugere que a superfície das peças, enriquecida das frações mais pesadas dos ligantes, fica sujeita, sob condições oxidativas, à formação de ligações cruzadas (*cross-linking*) entre as longas cadeias carbônicas, o que acaba enrijecendo a matriz orgânica. Esta matriz, por sua vez, encontra-se ancorada às partículas do pó cerâmico com a formação de sais carboxilatos, do que resulta que a superfície das peças cerâmicas se torna rígida e, possivelmente impermeável à saída dos ligantes, dificultando a sua extração. A compreensão deste mecanismo de endurecimento da superfície das peças cerâmicas queimadas ao ar foi de suma importância para a proposta de processos alternativos de extração de ligantes, que resultaram na obtenção de peças sinterizadas de excelente densidade e livres de defeitos.

ABSTRACT

In this Thesis we study the process of low-pressure injection molding (LPIM) of submicrometric ceramic powder and particularly the debinding of the organic matrix employed for molding. LPIM presents many advantages for complex ceramic parts production, in comparison with traditional high-pressure injection molding. LPIM is more simple and cheap, but it presents some problems mainly in the debinding step. The difficulties encountered in the debinding process increase for large ceramic parts made with submicrometric powder. But, on the other hand, the use of submicrometric ceramic powder permits the attainment of sintered bodies with high density and excellent mechanical properties. To overcome these difficulties, it was necessary to develop a binder formulation for the LPIM machine, to optimize the injection parameters, and also to develop adequate molds for the injection of ceramic parts. The ceramic powder used was high-purity submicrometric alumina (Al_2O_3) and the major binder was paraffin. The process we developed permitted the production of high quality ceramic parts, with very good reproducibility. These ceramic parts were well accepted in the market, through a research program made in cooperation with industry. The overall process resulted robust, reliable and adequate for the supply of an important demand, in Brazil, for small lots of diversified ceramic parts.

To verify whether the defects observed in some sintered pieces arose in the forming process, it was developed a new method for ceramic powder distribution measurement, in green bodies, based in the absorption of γ and x-ray radiation of different energies. The variation of density in ceramic green bodies was obtained through the measurement of the relative absorption of photons with different energy, emitted by a ^{241}Am source, as they cross a fine section of a low pressure injected green body. This measurement, made in distinct positions, allow us to obtain a relative density profile along different axis of the sample.

The results obtained show that the Al_2O_3 concentration in different points of green ceramic samples do not vary more than 1 wt%, and cannot be responsible for the cracks that appear during the debinding step. Conventional radiography was also used to observe internal macrodefects that result from injection. These macrodefects do not appear anymore after optimization of the injection parameters.

For debinding of thin ceramic pieces (up to 7 mm), even when injected with submicrometric powder, wicking in a powder bed showed to be very adequate. But, for large section pieces, it was necessary to develop new debinding methods: the first one uses a conventional wicking with a long hold at 170°C ; the second method, totally developed by us, makes use concomitantly of external pressure, vacuum on the intergrain regions and wicking. In the latter, the green body is embedded in a ceramic powder, under vacuum, and compacted by the action of the external pressure acting on the powder through a membrane. With this method we had a substantial time reduction for debinding, without the formation of bubbles and cracks.

During the debinding process in air, complex chemical reactions take place on the surface, originating a hard-skin in partially-fired parts at 250°C . To better understand what occurs during binder degradation at different temperatures, we have studied the debinding process in different atmospheres, with the aid of several analytical techniques. It was observed a darkening resulting from carbonaceous residues accumulating on the sur-

face of the ceramic parts. This carbon accumulation originates from the binder migration from the inner parts of the ceramic bodies toward its surface, followed by binder oxidative degradation. The carbon-enriched film that forms on the ceramic surface presents a significant hardness, tenfold higher than that at the center of the sample. This hard-skin is harmful for the debinding process of large pieces and its formation should be avoided.

It was observed, by means of Fourier-Transformed Infrared Spectroscopy (FTIR), that the carboxylic acids present in the binder mixture react with alumina surface, forming carboxylate salts. The salt production is more intense in pieces fired at 250°C, the same temperature at which the hard-skin is formed. The whole set of experimental results suggests that the ceramic surface, enriched with the binder heavy fractions, can undergoes, under oxidative conditions, cross-linking between long carbon chains, thus increasing the hardness of the organic matrix. This cross-linked organic matrix anchors on the surface of the ceramic powder particles by means of bridging carboxylate salts, with the consequent hardening of the surface of the ceramic pieces, that becomes rigid and probably impermeable for the binder exit, hampering the debinding. The understanding of the hardening mechanism of the ceramic pieces surface fired in the air was very important for the proposal of alternative debinding processes, that resulted in the obtention of excellent sinterized ceramic pieces, free of defects.

Conteúdo

1	INTRODUÇÃO	1
2	MATERIAIS CERÂMICOS	6
2.1	Propriedades	7
2.1.1	A alumina e suas propriedades	8
2.2	Etapas do processo de produção de cerâmicas	10
2.2.1	Conformação	12
2.2.1.1	Prensagem uniaxial (<i>dry-pressing</i>)	12
2.2.1.2	Prensagem a quente (<i>hot-pressing</i>)	13
2.2.1.3	Prensagem isostática (<i>CIP e HIP</i>)	13
2.2.1.4	Colagem de barbotina (<i>slip casting</i>)	13
2.2.1.5	Colagem de fita (<i>tape casting</i>)	15
2.2.1.6	Deposição eletroforética	16
2.2.1.7	Extrusão	16
2.2.1.8	Moldagem por injeção (<i>injection molding</i>)	16
2.2.1.9	Colagem de gel (<i>gelcasting</i> ou <i>gelforming</i>)	18
2.2.1.10	Usinagem a verde (<i>green machining</i>)	19
2.2.1.11	Prototipagem rápida (<i>rapid prototyping</i>)	19
2.2.2	Secagem, extração de ligantes e pré-queima	20
2.2.3	Sinterização	21
2.2.4	Acabamento	23
3	PRODUÇÃO DE CERÂMICAS POR MOLDAGEM POR INJEÇÃO	26
3.1	Equipamentos e mistura	27
3.1.1	Injetoras	27
3.1.2	Ingredientes de um sistema ligante	31
3.1.3	Características reológicas da mistura	37
3.2	Extração dos ligantes	38
3.3	Métodos de extração	40
3.3.1	Extração térmica	40
3.3.1.1	Drenagem através de leito poroso	44
3.3.1.2	Extração a vácuo	46
3.3.1.3	Pirólise em atmosfera inerte	48
3.3.1.4	Remoção dos ligantes sob alta pressão	49
3.3.2	Extração por solvente	49

3.3.2.1	Extração supercrítica	50
3.3.2.2	Extração catalítica	51
3.3.3	Mecanismo de extração dos ligantes	51
3.3.3.1	Degradação térmica e oxidativa	52
3.3.3.2	Transporte	58
3.3.3.3	Reação com a superfície do pó	59
4	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	63
4.1	Preparação da mistura	64
4.2	Desenvolvimento de moldes	65
4.3	Moldagem por injeção	66
4.4	Técnicas para medir a distribuição de alumina nos corpos cerâmicos a verde	68
4.5	Extração dos ligantes	68
4.5.1	Extração por capilaridade convencional	68
4.5.2	Extração parcialmente isostática	68
4.6	Pré-sinterização e sinterização	69
4.7	Avaliação do desempenho das peças injetadas	70
4.8	Análise do processo de extração de ligantes	70
4.8.1	Análise térmica	70
4.8.2	Análise por espectroscopia no infravermelho	71
4.8.3	Medidas de dureza	73
4.8.4	Microscopia eletrônica de varredura	73
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	74
5.1	Mistura	74
5.2	Moldes	76
5.3	Moldagem por injeção	78
5.4	Sinterização e medidas de densidade	79
5.5	Avaliação na indústria	80
5.6	Distribuição de alumina nos corpos cerâmicos a verde	81
5.7	A extração dos ligantes	92
5.7.1	Análise térmica	92
5.7.2	Métodos empregados para a extração dos ligantes	94
5.7.2.1	Fluxo capilar convencional	94
5.7.2.2	Sistema de extração parcialmente isostático	98
5.7.2.3	Ensaio realizados	100
5.7.3	Análise da formação da casca dura por medidas de dureza	104
5.7.4	Microscopia eletrônica de varredura	111
5.7.5	Espectroscopia de absorção no infravermelho	115
5.7.6	Mecanismo de formação da casca dura	123
6	CONCLUSÕES	128
	BIBLIOGRAFIA	133
	APÊNDICES	143

Lista de Figuras

2.1	<i>Representação esquemática da estrutura cristalina da alumina. Em verde: alumínio; em vermelho: oxigênio.</i>	9
2.2	<i>Fluxograma do processo de produção de cerâmicas.</i>	11
2.3	<i>(1) Prensagem a seco e (2) prensagem a quente de pó cerâmico. Adaptado de “Principles of Ceramic Processing” de J. Reed, 1995 [22].</i>	12
2.4	<i>Prensagem isostática (1) com envoltório seco (gás) e (2) com envoltório úmido (líquido). a) Enchimento, b) vaso de pressão, c) sob pressão e d) pressionado. Adaptado de “Principles of Ceramic Processing” de J. Reed, 1995 [22].</i>	14
2.5	<i>Colagem de barbotina (drain casting e solid casting). a) O molde poroso é b) enchido com barbotina; c) depois de um tempo o excesso é drenado e d) a peça é aparada. Se deixado em repouso por um longo tempo, pode-se produzir e) uma peça espessa ou mesmo f) uma peça sólida. g) Na colagem sob pressão (slip pressure casting), a suspensão é bombeada através do molde polimérico. Adaptado de “Principles of Ceramic Processing” de J. Reed, 1995 [22].</i>	15
2.6	<i>Conformação por colagem de fita. (1) Esquema do equipamento. Adaptado de “Principles of Ceramic Processing” de J. Reed, 1995 [22]. (2) Ampliação do processo de lâminas duplas (Doctor Blade). Adaptado de “Treatise on Materials Science and Technology” - V. 9 - Ceramic Fabrication Process. 1976 [24].</i>	16
2.7	<i>Vista de uma seção de corte esquemática de uma extrusora à vácuo. A) Sistema de mistura, B) orifícios restritivos, C) lâmina helicoidal, D) eixo e E) segunda helicóide. Adaptado de “The Technology of Glass and Ceramics” de J. Hlaváč, 1983 [25].</i>	17
2.8	<i>Fabricação de um prato pelo processo de moldagem plástica (rotação). Adaptado de “The Technology of Glass and Ceramics” de J. Hlaváč, 1983 [25]. Em (a) o material sai de uma extrusora e (b) é colocado sobre um molde, onde é conformado por rotação (c) e (d), adquirindo o formato de um prato (e) e (f).</i>	18
2.9	<i>(1) Esquema de um sistema “freeform fabrication” por gelificação química de uma pasta por camadas [34] e (2) representação esquemática de um sistema SLS, onde o laser já sinteriza a peça [35].</i>	20
2.10	<i>História térmica de um material cerâmico. Várias expansões e contrações ocorrem com o aumento da temperatura [36].</i>	21

2.11	<i>Fases da sinterização: a) pó solto, b) estágio inicial, com formação de pescoço, c) estágio intermediário e d) estágio final com a diminuição significativa de poros. Adaptado de “Powder Injection Molding” de R.M. German, 1990 [4]. À direita, representação esquemática dos poros durante os estágios de sinterização Adaptado de “Advances in Particulate Materials” de A. Bose, 1995 [5].</i>	22
2.12	<i>Operações de usinagem usando disco diamantado, freqüentemente utilizadas no acabamento de cerâmicas sinterizadas. Adaptado de “Principles of Ceramic Processing” de J. Reed, 1995 [22].</i>	25
3.1	<i>Injeção em alta pressão e as etapas da moldagem convencional. Pó e aditivos são misturados, fundidos, granulados, e em seguida, colocados na injetora, fundidos novamente e injetados. Seguem as etapas de queima e sinterização. Adaptação de “Advances in Ceramics - Forming of Ceramics”, V. 9, de J.A. Mangels e W. Trela, 1983 [39], de “Powder Injection Molding” de R.M. German, 1995 [4] e da Ref. [40].</i>	27
3.2	<i>Corte esquemático de uma injetora de baixa pressão. Adaptado do catálogo do fabricante do equipamento (Peltsman, USA).</i>	29
3.3	<i>Estabilização estérica por adsorção de um fluido orgânico nas partículas do pó cerâmico. Adaptado de “Ceramic Injection Molding” de B.C. Mutsuddy [13].</i>	34
3.4	<i>Compostos orgânicos empregados na mistura de ligantes utilizada para a moldagem por injeção, neste trabalho.</i>	36
3.5	<i>Comportamento de fluidos viscosos. Gráfico de viscosidade versus taxa de cisalhamento de fluidos típicos. Adaptado de “Ceramic Injection Molding” de B.C. Mutsuddy, 1995 [13].</i>	37
3.6	<i>Modelo da geometria dos poros em uma peça cerâmica, na qual o vapor do ligante flui para a superfície do compacto. Adaptado de “Powder Injection Molding”, de R. M. German, 1990 [4].</i>	40
3.7	<i>Ilustração dos possíveis defeitos em um material cerâmico depois do extração dos ligantes. Adaptado de “Powder Injection Molding”, de R. M. German, 1990 [4].</i>	42
3.8	<i>O Processo de wicking consiste em cobrir o compacto injetado em um leito de pó inerte geralmente mais fino que o do compacto, e que remova o ligante suavemente, por fluxo capilar. Adaptado de “Powder Injection Molding” de R. M. German, 1990 [4].</i>	44
3.9	<i>(1) Pressão de vapor de hidrocarbonetos de cadeia normal (C₆ - C₂₉) e (2) efeito da pressão externa sobre o tempo de extração dos ligantes. Adaptado de “Ceramic Injection Molding” de B. C. Mutsuddy, 1995 [13] e da Ref. [69].</i>	48
3.10	<i>Vista de um sistema Injectovac para extração de ligantes. Adaptado de “Advances in Particulate Materials” de A. Bose, 1995 [5].</i>	49
3.11	<i>Variante do processo de extração por solvente: extração por vapor de solvente. Adaptado de “Advances in Particulate Materials” de A. Bose, 1995 [5].</i>	50
3.12	<i>Esquema de extração supercrítica por CO₂ e diagrama de fase do CO₂. Adaptado de “Ceramic Injection Molding” de B.C. Mutsuddy, 1995 [13]. .</i>	51

3.13	<i>Resíduos carbonáceos (1) pseudografítico e (2) cadeias com ligações cruzadas [58, 71].</i>	54
3.14	<i>Esquema simplificado da formação do radical hidroperóxido.</i>	55
3.15	<i>Compostos que se formam no processo de degradação oxidativa do poli-etileno de baixa densidade. Um mecanismo similar se aplica às parafinas [76].</i>	55
3.16	<i>Sítios quimicamente ativos na superfície da alumina [58].</i>	59
3.17	<i>Reação de ácidos carboxílicos com a superfície da alumina [86].</i>	60
3.18	<i>Carboxilato metálico (sal de ácido carboxílico) formado na superfície da alumina.</i>	61
3.19	<i>Reação de éster com álcalis.</i>	61
3.20	<i>Reação de ácidos carboxílicos com as hidroxilas na superfície da alumina. .</i>	62
4.1	<i>Injetora MIGL-33 da Peltsman (0,64 x 0,61 x 1,43 m).</i>	65
4.2	<i>Molde utilizado na injeção de peças espessas em baixa pressão, confeccionado em aço.</i>	66
4.3	<i>Amostras cerâmicas injetadas em baixa pressão, utilizadas nos experimentos relativos ao estudo do processo de extração dos ligantes.</i>	67
4.4	<i>Esquema das componentes difusa e especular da refletividade de uma amostra.</i>	72
5.1	<i>Resultado da análise calorimétrica diferencial da mistura de ligantes. Observe, em particular, o pico endotérmico de fusão da parafina, em torno de 50° C.</i>	76
5.2	<i>Guia-fio complexo, em diferentes estágios de produção, e o respectivo molde em latão empregado para sua injeção.</i>	77
5.3	<i>Molde da sapata-tensora, em Zamak.</i>	77
5.4	<i>Amostras a verde e sinterizadas produzidas por moldagem por injeção. (a) Sapata-tensora a verde, (b) sapata-tensora sinterizada, (c) guia-fio a verde e (d) guia-fio sinterizado.</i>	79
5.5	<i>Guia-fios e sapatas-tensoras produzidas na injetora MIGL-33 em grande quantidade.</i>	79
5.6	<i>Superfície de fratura de uma peça cerâmica injetada a baixas pressões e sinterizada a 1600° C, por duas horas.</i>	80
5.7	<i>Radiografias de peças a verde (34 x 63 x 10 mm) com macrodefeitos, obtidas em um equipamento convencional para radiografia médica.</i>	82
5.8	<i>Dependência com a energia do coeficiente de atenuação em massa do alumínio. A faixa hachurada representa o intervalo de energia relevante para o método de análise desenvolvido neste trabalho.</i>	83
5.9	<i>Representação esquemática da interação do feixe de radiação com a amostra cerâmica. Cinza: matriz de ligantes orgânicos, branco: partículas de alumina. A fração da radiação incidente que é espalhada (coerente e incoerentemente) pela amostra é insignificante em comparação com a fração absorvida pela mesma.</i>	84
5.10	<i>Espectro de emissão da fonte de amerício, mostrando os principais picos de radiação γ e raios X característicos.</i>	86

5.11	<i>A amostra injetada (34 x 63 x 10 mm) é fatiada em 5 partes, cada qual com uma espessura típica de 3 mm.</i>	86
5.12	<i>Esquema do equipamento utilizado nas medidas de absorção de radiação pelos corpos a verde. A lâmina de chumbo define a posição na amostra que está sendo analisada.</i>	87
5.13	<i>Atenuação, por absorção na amostra cerâmica, da radiação emitida por uma fonte de ²⁴¹Am. A linha pontilhada representa os picos da fonte de ²⁴¹Am; a linha contínua representa os mesmos picos após inserção de uma amostra cerâmica com 3 mm de espessura, entre a fonte radioativa e o detector. As setas indicam os picos da fonte radioativa utilizados para o cálculo da distribuição de alumina nos corpos-de-prova.</i>	88
5.14	<i>Fração em massa de alumina em uma amostra injetada típica (a verde) ao longo da seção longitudinal da fatia central. A linha reta representa o conteúdo médio de alumina presente na amostra. Os pontos indicam a distribuição de alumina na peça. A linha contínua unindo os pontos é um guia para os olhos.</i>	90
5.15	<i>Fração em massa de alumina em uma amostra injetada (a verde) - fatia central. Os pontos indicam a distribuição de alumina na peça. A linha unindo os pontos é apenas um guia para os olhos.</i>	91
5.16	<i>Análise termogravimétrica de alumina com 15% de ligantes. Amostra queimada ao ar, com uma taxa de aquecimento de 10°C/minuto.</i>	92
5.17	<i>Análise termogravimétrica de uma amostra de ligantes ao ar, sem alumina. Taxa de aquecimento de 10°C/minuto.</i>	93
5.18	<i>Análise termogravimétrica de uma amostra de ligantes em atmosfera de nitrogênio, sem alumina. Taxa de aquecimento de 10°C/minuto.</i>	93
5.19	<i>Rampas e patamares usados na extração dos ligantes em leito de pó convencional ao ar.</i>	95
5.20	<i>Peças obtidas por moldagem por injeção e extração dos ligantes, em leito de pó, em 3 dias até 250°C e após queimadas a 500°C.</i>	96
5.21	<i>(1) Peça a verde e (2) peça queimada ao ar em 200°C. À direita (2) aparece mesma peça partida.</i>	96
5.22	<i>Sistema de vácuo para a extração parcialmente isostática de aditivos de peças cerâmicas injetadas.</i>	99
5.23	<i>Programação de temperatura do forno para a extração de ligantes com o sistema de vácuo.</i>	101
5.24	<i>Resultados obtidos com a aplicação do método de extração de ligantes parcialmente isostático, sob vácuo. Barras espessas injetadas de APC-2011SG. (1) Extração com vácuo, peça sinterizada e (2) extração na mesma câmara sem vácuo.</i>	102
5.25	<i>Resultados obtidos da extração de ligantes de peças espessas de alumina A1000SG na câmara de vácuo. A peça (1) ficou com a superfície exposta ao ar, sem vácuo; a peça (2) ficou totalmente encoberta por pó, sem vácuo; a peça (3) ficou com a superfície apoiada contra o filme de PTFE, sem vácuo; a peça (4) é a (3) vista por baixo; na peça (5), a extração dos ligantes foi feita sob vácuo (peça já sinterizada).</i>	103

5.26	<i>Resultados das medidas de dureza da superfície e do interior de peças queimadas em diferentes temperaturas, ao ar, sob vácuo, em argônio e em atmosfera de O₂ puro.</i>	104
5.27	<i>Dureza na superfície de uma peça moldada por injeção e queimada em diferentes temperaturas, ao ar.</i>	105
5.28	<i>Imagem de duas impressões com ponteira Vickers, feitas ao longo da seção de corte transversal de uma peça cerâmica queimada ao ar. A borda inferior da figura coincide com a superfície exposta da peça.</i>	106
5.29	<i>Dureza Vickers (o) e perfil de concentração de carbono (●) medidos a partir da borda de uma peça cerâmica queimada ao ar, a 250° C. A linha contínua representa o ajuste da equação 5.12 ao perfil de dureza da peça queimada. .</i>	106
5.30	<i>Peças de alumina com ligantes, queimadas a 250° C , ao ar. A 1ª da esquerda não possui carnaúba, e as outras possuem quantidades crescentes de carnaúba (da esquerda para a direita). O diâmetro destas peças é de 26 mm e sua altura, 15 mm.</i>	108
5.31	<i>Dureza superficial de peças preparadas com quantidades variadas de cera de carnaúba (em peso) misturada ao ligante. Peças queimadas ao ar. . .</i>	109
5.32	<i>Amostras de alumina preparadas com ligantes monocomponentes, queimadas ao ar. Em preto: carnaúba; em vermelho: ácido esteárico; em verde: parafina.</i>	110
5.33	<i>Queima de diversos ligantes isolados ou em mistura com pó de alumina ou silício. Tanto o ácido cítrico, como o ácido esteárico estão presentes numa proporção de 15% em peso.</i>	111
5.34	<i>(a) Imagem da seção transversal de uma peça cerâmica injetada (a verde), em sua porção central, (b) imagem de uma seção transversal de uma peça queimada a 250° C, em uma região próximo à borda e (c) imagem de uma seção transversal de uma peça queimada a 250° C em uma região central. Micrografias obtidas em um microscópio eletrônico de varredura, com detector de elétrons secundários.</i>	113
5.35	<i>Micrografia de uma região da seção transversal de uma peça queimada a 500° C.</i>	114
5.36	<i>Micrografia de uma região da seção transversal de uma peça queimada até 1000° C.</i>	114
5.37	<i>Espectros de transmitância no IV dos ligantes puros dispersos sobre substrato de silício, em temperatura ambiente. A banda em torno de 2300 cm⁻¹ corresponde ao background de CO₂ do ar.</i>	115
5.38	<i>Algumas bandas de absorção no infravermelho de interesse para o presente trabalho e seus números de onda. Em destaque abaixo, os modos de estiramento (deformação axial) simétrico e assimétrico do íon carboxilato. O exato número de onda destes modos de vibração depende da vizinhança química [91, 93, 114, 116].</i>	117
5.39	<i>Espectros de transmitância no IV de uma mistura de ligantes (a) e de uma mistura de alumina com ligantes (b), à temperatura ambiente.</i>	117
5.40	<i>Espectros de refletância difusa dos ligantes misturados com alumina, em temperatura ambiente.</i>	118

5.41	<i>Mistura de ligantes e alumina, queimadas ao ar e em vácuo, a 250° C, por 1 hora. Em alguns casos, a quantidade de ligante adicionada ao pó de alumina foi maior do que o usual, devido à dificuldade de se efetuar uma boa mistura.</i>	119
5.42	<i>Espectros de refletância difusa dos ligantes misturados com alumina e queimados ao ar a 250° C, por 1 hora.</i>	120
5.43	<i>Espectros de refletância difusa de peças queimadas a 250° C ao ar, em argônio e em vácuo.</i>	121
5.44	<i>Espectros de refletância difusa de amostras de alumina e ácido esteárico à temperatura ambiente e após queimados ao ar e em argônio.</i>	122
5.45	<i>Área integrada das bandas de absorção no IV. (◆) Bandas de estiramento -CH₂- e -CH₃ entre 2850 cm⁻¹ e 3000 cm⁻¹; (▲) banda associada à presença de ácidos carboxílicos, ésteres e cetonas, entre 1700 cm⁻¹ e 1780 cm⁻¹ e (▼) banda de estiramento de sais carboxilatos, em torno de 1600 cm⁻¹.</i>	123
5.46	<i>(a) Acetil acetonato [121], (b) acetil acetonato de alumínio [122], (c) e (d) carboxilatos-alumoxanos [120, 123]. Os modos de estiramento destes compostos são: ν_a(COO⁻) em 1559 cm⁻¹ e 1489 cm⁻¹ e ν_s(COO⁻) 1496 cm⁻¹ e 1448 cm⁻¹ para (c) e (d) respectivamente [115, 120]. Para a estrutura (e), os modos de estiramento são: ν_a(COO⁻) em 1560 cm⁻¹ e ν_s(COO⁻) em 1416 cm⁻¹, respectivamente.</i>	125
5.47	<i>Ilustração esquemática, exibindo o ancoramento entre as partículas de pó cerâmico por meio da matriz orgânica enrijecida por ligações cruzadas. . .</i>	127

Lista de Tabelas

2.1	<i>Comparação entre características típicas das cerâmicas avançada e tradicional [15].</i>	7
2.2	<i>Valores de algumas propriedades físicas, a temperatura ambiente, da α-alumina sinterizada [20]. Os valores se referem a amostras com fração em massa de alumina $\geq 99,5$ %, densidade em massa ≥ 98 % da densidade teórica e tamanho de grão nominal em torno de 5 μm. Os valores entre parênteses correspondem à incerteza estimada.</i>	10
3.1	<i>Diferenças entre moldagem por injeção em alta e em baixa pressão [44]. . .</i>	30
5.1	<i>Dependência com a energia do coeficiente de atenuação em massa dos componentes da peça cerâmica a verde.</i>	89

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

Um dos grandes problemas tecnológicos atuais consiste na produção de peças cerâmicas complexas com tolerâncias dimensionais estreitas. 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 criar novos processos que permitam a obtenção de peças cada vez mais próximas do formato final desejado (*near net shape*).

O mercado de guia-fios, sapatas-tensoras, selos mecânicos, cadinhos, bicos, tubos e outras peças ainda mais complexas é especialmente adequado a empresas de pequeno e médio porte, geralmente estruturadas a partir de capacitação tecnológica adquirida em universidades e centros de pesquisa, que são praticamente os únicos que realizam pesquisa na área, no Brasil. As cerâmicas com alto teor de alumina (Al_2O_3) vêm sendo cada vez mais aplicadas em componentes estruturais, e representam cerca de 80 % do mercado mundial de cerâmicas usadas em aplicações especiais (cerâmicas avançadas) [1]. Vale notar que a enorme variedade de configurações e especificações que estas peças de pequenas dimensões costumam exigir, constitui um incentivo na formação de novas empresas nacionais de pequeno porte, caracterizadas em geral pela flexibilidade no atendimento às solicitações do mercado. Trata-se de uma área caracterizada pela substituição, onde a introdução de peças à base de cerâmica avançada significa, antes de mais nada, a conquista de um mercado tradicional ocupado pelos materiais metálicos ou materiais cerâmicos im-

portados. O setor está mais condicionado ao nível de reposição de peças do que a novos empreendimentos, pois até bem pouco tempo estas peças eram quase todas importadas. Com a desvalorização da moeda nacional frente ao dólar, ficou muito caro importar e a falta de opções no mercado nacional obrigou as empresas usuárias a optarem por peças metálicas ou por peças cerâmicas de qualidade inferior. O uso de peças metálicas ou de materiais cerâmicos de baixa qualidade promove o aumento dos custos de produção, uma vez que são necessárias trocas frequentes de peças, devido à sua baixa resistência ao desgaste, o que implica em descontinuidade da produção, encarecendo o processo.

Apesar de existirem vários métodos de conformação de peças cerâmicas com formas complexas, até bem pouco tempo estes métodos se restringiam a processos lentos de baixo rendimento. O processo de moldagem por injeção (MI) tem se mostrado, ao longo dos anos, um processo confiável, que permite a produção de peças complexas de muito boa qualidade em grande quantidade, com excelente reprodutibilidade e robustez. Contudo, o processo de MI envolve muitas etapas, sendo necessário misturar os materiais em separado, granular e peletizar antes de colocar na injetora. Devido à alta pressão, a injetora e os moldes devem ser resistentes ao desgaste, o que torna o processo caro, sendo necessária a produção de milhares de peças para que se torne economicamente viável. Os polímeros usados na injeção devem ser posteriormente removidos e o uso de um pó cerâmico muito fino dificulta a extração destes materiais, que em geral têm alto peso molecular.

A chamada “moldagem por injeção de baixa pressão” (*LPIM*) surge como alternativa na produção de lotes menores de peças diversificadas e complexas. Neste processo a mistura é feita na própria injetora, a temperatura e a pressão são menores e os moldes não necessitam de grande resistência mecânica, sendo portanto bem mais baratos. Por isso, o processo se torna mais simples e barato. Porém, 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 é submicrométrico e as peças são espessas.

O objetivo desta Tese será o estudo da moldagem por injeção a baixa pressão de pós submicrométricos, para a produção de peças cerâmicas com formas complexas. Para

tanto, faz-se necessário entender melhor o processo de *LPIM*, desenvolver uma formulação cerâmica/aditivos orgânicos e moldes adequados para injeção em baixas pressões, além da otimização dos parâmetros de injeção, de modo a tornar todo o processo robusto e confiável. A concretização deste objetivo tecnológico só será possível mediante um cuidadoso estudo das variáveis do processo, especialmente no que se refere à etapa de degradação dos materiais orgânicos em altas temperaturas, cuja otimização se revelará crucial para a obtenção de peças cerâmicas de boa qualidade. De fato, uma grande parte deste trabalho será devotada ao estudo da etapa mais crítica do processo de MI, que é a extração dos ligantes.

Dos vários métodos de extração testados, o que tem se mostrado mais adequado é o que utiliza aquecimento em leito de pó, no qual se realiza a extração dos ligantes auxiliada pela capilaridade do leito (*wicking*). Neste trabalho, também serão otimizadas rampas e patamares na programação de temperatura *versus* tempo, para os fornos, condição necessária para que as peças não sofram colapso ou ruptura durante o processo de extração dos ligantes. Será ainda estudado detalhadamente o mecanismo de degradação dos ligantes em altas temperaturas, particularmente o que ocorre em condições oxidativas, e como este leva à formação de uma película escura e dura, na superfície das peças cerâmicas. A formação desta casca dura se torna um problema uma vez que impede a obtenção de peças cerâmicas espessas livres de defeitos. O entendimento do mecanismo responsável pela sua formação será, portanto, fundamental para a obtenção de peças de boa qualidade.

Este trabalho exemplifica como a solução de um problema tecnológico pode exigir um cuidadoso estudo científico. Em particular, o problema da produção de peças de cerâmica com formas complexas, com alumina submicrométrica e seção transversal larga, só será resolvido a contento após um minucioso estudo dos defeitos oriundos da degradação oxidativa dos ligantes orgânicos em alta temperatura.

Finalmente, o domínio da tecnologia de moldagem por injeção a baixa pressão, está possibilitando apoiar o desenvolvimento da indústria local, através da interação com a empresa Adler-Guttel.

Para um melhor entendimento dos materiais cerâmicos e os processos pelos quais as

peças são produzidas, são abordadas brevemente, no Capítulo 2. as principais características dos materiais cerâmicos e suas propriedades. Também serão descritos alguns dos processos de conformação mais conhecidos e outros que têm surgido nos últimos anos, além do processo de sinterização (queima em altas temperaturas) e acabamento das peças cerâmicas.

No Capítulo 3 será descrito o método de conformação por moldagem por injeção (MI), principalmente a moldagem por injeção a baixa pressão, por ser o método escolhido para estudo nesta Tese. Um problema especialmente importante neste método é a extração dos ligantes e aditivos de moldagem [2, 3]. Esta extração sempre é um problema no processo de MI pela dificuldade e o tempo exigidos. Quanto menores as partículas de pó cerâmico e quanto mais espesso é o corpo cerâmico, maior é a dificuldade em se remover estes aditivos [4, 5]. Por tudo isto, também serão abordados no Capítulo 3, os mecanismos de extração térmica e oxidativa dos ligantes.

No Capítulo 4 será descrito o procedimento experimental empregado nesta Tese. Esta descrição incluirá aspectos relativos à técnica de moldagem por injeção a baixa pressão, confecção de matrizes, preparação da mistura para a injeção e alguns detalhes do processo de extração dos ligantes e a queima final. Serão descritos também, algumas técnicas analíticas empregadas na caracterização das peças cerâmicas como injetadas (corpos a verde) e, também, no estudo da decomposição e extração dos ligantes, em diferentes condições.

No Capítulo 5 são apresentados os resultados obtidos neste trabalho e sua discussão. Diversos estudos [6–12] vêm demonstrando que a má distribuição de ligantes em peças cerâmicas, principalmente nas espessas, é responsável pelo aparecimento de muitos defeitos na etapa de sinterização. 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 [4, 13]. Quanto mais espessa e complexa a peça, maior a necessidade de homogeneidade na mistura [14]. Neste Capítulo será descrita uma técnica de análise para a estimativa quantitativa da distribuição da quantidade de pó cerâmico ao longo da peça a verde. A técnica se baseia na absorção,

pela amostra, de radiação proveniente de uma fonte de amerício (radiação X e γ).

Serão detalhadas também as duas técnicas utilizadas na extração dos ligantes. Uma delas totalmente desenvolvida por nós, é um novo processo de extração de ligantes, chamada extração parcialmente isostática. O processo de extração de ligantes, que é um dos principais problemas na MI, foi estudado em detalhe com o emprego de técnicas de espectroscopia de absorção no infravermelho (IV), de análise térmica, medidas de dureza, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de fluorescência de raios X por dispersão e energia (*EDS*). Estes estudos conduziram à proposta de um mecanismo responsável pela formação de uma película muito dura na superfície de peças cerâmicas queimadas em atmosfera oxidante. A partir desta análise, foi possível propor alternativas para contornar este efeito indesejável do processo de extração dos ligantes ao ar e, a partir destes, obter peças íntegras e livres de defeitos após a sinterização.

Finalmente, no Capítulo 6, serão apresentadas as principais conclusões deste trabalho.

Capítulo 2

MATERIAIS CERÂMICOS

Materiais cerâmicos são tidos como materiais inorgânicos e não-metálicos, cujos constituintes atômicos são unidos por ligações iônicas e/ou covalentes, obtidos, geralmente, após tratamento térmico em altas temperaturas, a partir de matérias-primas na forma de pó¹.

Os materiais cerâmicos em geral, são fabricados a partir de matérias-primas naturais ou sintéticas e são classificados como cerâmicas tradicionais ou avançadas (também conhecidas como cerâmicas de alta tecnologia). As cerâmicas tradicionais ou naturais compreendem todos os materiais que são retirados e processados diretamente da natureza, como a argila usada em cerâmica vermelha e outros materiais usados em cerâmica branca, porcelanas, materiais de revestimento, isolantes térmicos, refratários, abrasivos, etc. As cerâmicas avançadas, ao contrário, são materiais produzidos e purificados sinteticamente, com um controle rígido do processamento e da matéria-prima empregada, o que leva à obtenção de materiais com propriedades e microestrutura controladas. Entre as cerâmicas avançadas podemos citar, por exemplo, Al_2O_3 , ZrO_2 , Y_2O_3 , MgO , Si_3N_4 , SiC , BN , B_4C , TiC , TiB_2 , entre outros. Uma comparação entre a cerâmica tradicional e a cerâmica de alta tecnologia pode ser vista resumidamente na Tabela 2.1.

No mercado brasileiro a cerâmica tem uma participação da ordem de 1% do PIB (Produto Interno Bruto), o que corresponde a cerca de US\$ 6 bilhões [16,17]. A cerâmica avançada corresponde a um mercado de aproximadamente US\$ 300 milhões [17], ou seja,

¹VAMAS: Versailles Project on Advanced Materials and Standards. Veja também a Ref. [15].

Tabela 2.1: *Comparação entre características típicas das cerâmicas avançada e tradicional [15].*

CARACTERÍSTICAS	ALTA TECNOLOGIA	TRADICIONAIS
Matérias-primas	sintéticas	naturais
Tamanho de partícula	<10 μm	0,5 - 1000 μm
Preparação do pó	altamente controlada	convencional
Conformação	muito controlada	convencional
Sinterização	muito controlada, com pouca ou nenhuma fase vítrea	pouco controlada, com considerável quantidade de líquido
Resistência mecânica relativa	10 - 1000	1
Preço relativo	100 - 10000	1

cerca de 5% do total.

Neste capítulo serão revistas algumas das principais propriedades das cerâmicas avançadas, bem como os principais métodos pelos quais pode-se obter um corpo cerâmico. Dentre as técnicas que serão aqui citadas, aparece brevemente a moldagem por injeção que, por ser o principal objeto de estudo desta Tese, terá um capítulo a parte.

2.1 Propriedades

Os materiais cerâmicos são, em geral, bons isolantes térmicos e elétricos, possuem alta temperatura de fusão, além de estabilidade química, resistência à abrasão e alta dureza. Em contraste, frequentemente são frágeis, possuindo baixa ductilidade e baixa tenacidade [18]. Isto limita a utilização em determinadas aplicações, mas outras propriedades, como dureza, inércia química e refratariedade, tornam estes materiais praticamente insubstituíveis para as aplicações onde estas características são exigidas.

Com poucas exceções, os materiais cerâmicos são caracterizados pela alta resistência à compressão e baixa resistência à tração, e apresentam fratura frágil. A ausência praticamente total de escoamento em materiais cerâmicos se deve à falta de mobilidade das discordâncias de sua microestrutura [18]. Qualquer irregularidade (poros, contorno de grão, canto vivo, etc) produz concentração de tensões que podem provocar a ruptura do material. Isto acontece porque não ocorre deformação plástica e, uma vez iniciada a

fratura, ela se propaga catastróficamente. Com relação ao uso, as cerâmicas podem ser classificadas como eletroeletrônicas, magnéticas, químicas, biológicas, nucleares, térmicas, ópticas e mecânicas ou estruturais.

A cerâmica classificada como estrutural tem em geral como características alta temperatura de fusão, alta resistência mecânica (a qual deve ser mantida em altas temperaturas), alta resistência ao ataque químico, expansão térmica relativamente baixa (estabilidade dimensional), alta dureza, boa resistência à abrasão, alta resistência à compressão, alta resistência à deformação plástica, entre outras. A alumina (Al_2O_3) e a zircônia (ZrO_2) são os principais óxidos cerâmicos utilizados em cerâmicas estruturais. Pode-se mencionar ainda o BeO, devido à alta refratariedade, dureza e estabilidade química. Dentre as cerâmicas altamente covalentes, destacam-se o Si_3N_4 , SiC e as soluções sólidas de Al_2O_3 e Si_3N_4 denominadas sialons (SiAlON). Destacam-se ainda o nitreto e o carboneto de boro, o nitreto e o carboneto de titânio e os cermetos² [19]. O diamante e o nitreto de boro cúbico são considerados cerâmicas superduras, largamente utilizadas em ferramentas de corte e outras aplicações.

2.1.1 A alumina e suas propriedades

A alumina possui várias fases cristalográficas e as que possuem maiores aplicações tecnológicas são as fases gama, beta e alfa. A alumina gama é utilizada como catalisador e suporte para catalisador, em função da sua grande área específica (100 - 200 m^2/g), facilmente atingida nesta fase. A alumina beta é usada como eletrólito sólido, devido à sua elevada condutividade iônica. Já a alumina alfa, cuja área específica pode chegar a 20 m^2/g , é usada em uma grande variedade de aplicações termo-mecânicas em função de suas excelentes propriedades como refratariedade, estabilidade química e dureza [1]. No que se refere ao caráter das ligações Al-O, a alumina é predominantemente iônica [12].

A alumina alfa exibe estrutura romboédrica (grupo espacial $R\bar{3}c$, número de fórmulas mínimas por cela unitária $Z=2$). Sua estrutura encontra-se representada esquematicamente na Fig. 2.1.

²Cermetos: composto de fases metálicas e cerâmicas. Ex.: WC-Co [18].

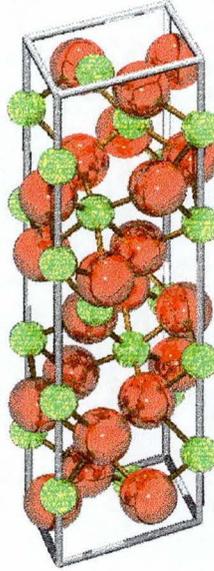


Figura 2.1: *Representação esquemática da estrutura cristalina da alumina. Em verde: alumínio; em vermelho: oxigênio.*

Algumas das propriedades físicas da alumina estão resumidas na Tabela 2.2. Para outros dados, o leitor deve consultar as Refs. [12] e, especialmente, [20].

A principal matéria-prima para a obtenção de alumina é a bauxita. A bauxita contém cerca de 55% de Al_2O_3 , além de ferro, sílica e outras impurezas. O processo Bayer é a rota mais econômica para a produção de alumina a partir da bauxita. A bauxita é moída a úmido e dissolvida sob pressão, a quente, em um digestor Bayer, com solução de soda cáustica. Forma-se aluminato de sódio e a sílica dissolvida é precipitada como silicato de alumínio e sódio. O resíduo (lama vermelha) é separado da solução de alumina por filtração e lavagem. A solução filtrada de aluminato de sódio é hidrolisada para precipitar hidróxido de alumínio no resfriamento. Obtém-se, então, um hidróxido de alumínio com pequeno tamanho de partícula, que pode ser convertido em pó de alumina por calcinação [12]. Dependendo das condições de precipitação do hidróxido de alumínio no processo Bayer, as aluminas podem apresentar alto teor de sódio, provocando exagerado crescimento de grão durante a sinterização, o que diminui a resistência mecânica da peça cerâmica. As características do pó de alumina, como forma, distribuição de tamanho

Tabela 2.2: *Valores de algumas propriedades físicas, a temperatura ambiente, da α -alumina sinterizada [20]. Os valores se referem a amostras com fração em massa de alumina $\geq 99,5$ %, densidade em massa ≥ 98 % da densidade teórica e tamanho de grão nominal em torno de $5 \mu\text{m}$. Os valores entre parênteses correspondem à incerteza estimada.*

PROPRIEDADE	VALOR
Densidade (g/cm^3)	3,984(2)
K_{IC} ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{\frac{1}{2}}$)	3,5(5)
Módulo elástico (GPa)	416(30)
Módulo volumétrico (GPa)	257(50)
Dureza Vickers, 1 kg (GPa)	15(2)
Módulo de cisalhamento (GPa)	169(1)
Calor específico ($\text{J}/\text{kg}\cdot\text{K}$)	755(15)
Resistência à flexão (MPa)	380(50)
Resistência à tensão (MPa)	267(30)
Resistência à compressão (GPa)	3,0(5)
Módulo de Weibull	11(4)
Expansão térmica 0°C (10^{-6}K^{-1})	4,6(2)
Condutividade térmica ($\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$)	33(2)
Temperatura de fusão ($^\circ\text{C}$)	2050
Parâmetro de rede, a (Å)	4,761(3)
Parâmetro de rede, c (Å)	12,991(7)

de partículas e pureza dependerão do tipo de bauxita, da operação de lixiviação, das condições de precipitação do hidróxido de alumínio, da temperatura de calcinação para obtenção da Al_2O_3 e das condições de moagem [19]. Pode-se controlar o processo para se obter aluminas extremamente puras, com baixo teor de sódio e altamente moídas, o que lhes confere pequeno tamanho de partícula e melhores propriedades. A alumina é muito utilizada também pela relativa abundância da matéria-prima e pelo baixo custo de material que é obtido com excelentes propriedades [20, 21].

2.2 Etapas do processo de produção de cerâmicas

Um dos métodos mais conhecidos de obtenção de pós de cerâmicas avançadas é a precipitação controlada dos compostos a partir de soluções que contenham os elementos químicos desejados, como ocorre com a alumina. Para se obter uma peça cerâmica, por

sua vez, geralmente parte-se do pó, o qual é conformado, por diferentes métodos, até se obter a forma desejada. Para isso é necessário a adição de materiais que consolidem as partículas. Estes aditivos são chamados de ligantes e geralmente são constituídos por materiais orgânicos.

O fluxograma da Fig. 2.2 resume o processo de produção de peças cerâmicas. Após a obtenção de pó cerâmico por processos quimicamente controlados, sua calcinação e a eventual mistura de aditivos, a etapa que se segue é a da conformação da peça cerâmica. Logo após a conformação, a peça está fracamente consolidada e é extremamente frágil, sendo chamada de “corpo a verde”. Após esta etapa ocorre a pré-sinterização, onde os aditivos são removidos e, finalmente, a queima em altas temperaturas (sinterização), que promove a consolidação das partículas do pó e a diminuição da porosidade. Esta consolidação é acompanhada de redução de tamanho das peças, e dá origem à microestrutura do material, definindo assim suas propriedades, como dureza, densidade, etc. O produto final obtido tem suas dimensões, propriedades e microestrutura já definidos, e não permite muitas alterações.

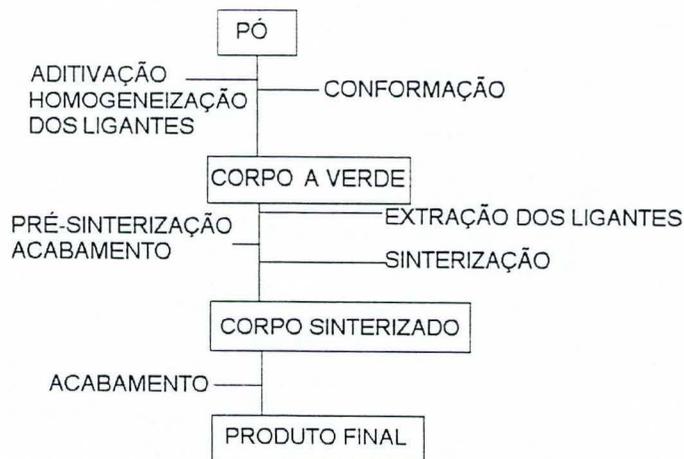


Figura 2.2: Fluxograma do processo de produção de cerâmicas.

2.2.1 Conformação

Existem muitos métodos de conformação de peças cerâmicas. Entre os processos mais utilizados estão aqueles que fazem uso da pressão [12, 22]. Os principais métodos de conformação serão descritos resumidamente a seguir.

2.2.1.1 Prensagem uniaxial (*dry-pressing*)

O processo de prensagem uniaxial a seco utiliza uma matriz, geralmente metálica, e o pó cerâmico contém de 0 a 4% de ligantes e/ou água, sendo comprimido até o menor volume possível, sem o acúmulo de tensões. Se tiver de 10% a 15% de ligantes é chamado de prensagem a úmido. Foram desenvolvidas adaptações, como a prensagem por duplo efeito, onde a prensagem é feita nas duas extremidades. Podem ser usadas prensas com pistões de múltiplo efeito, o que amplia um pouco a variedade de formas que podem ser obtidas por esta técnica. A Fig. 2.3(1) mostra a prensagem simples e logo abaixo a prensagem com múltiplo efeito, desde o enchimento do molde, até a ejeção da peça já prensada.

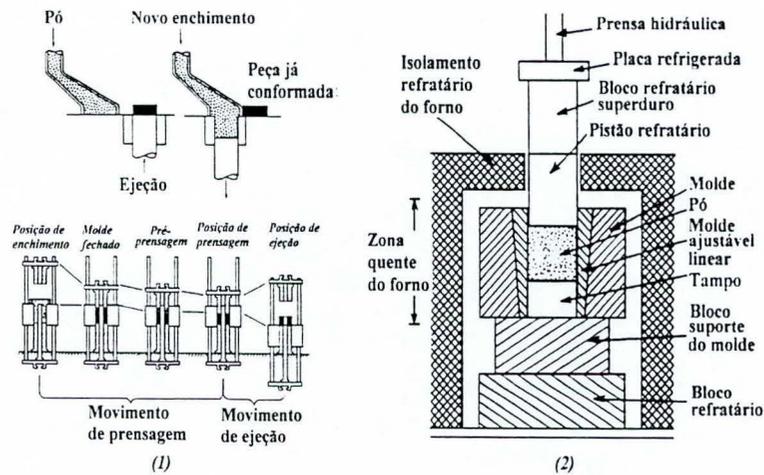


Figura 2.3: (1) Prensagem a seco e (2) prensagem a quente de pó cerâmico. Adaptado de "Principles of Ceramic Processing" de J. Reed, 1995 [22].

2.2.1.2 Prensagem a quente (*hot-pressing*)

Esta técnica faz uso de temperatura além da pressão. A temperatura torna o material mais plástico e o escoamento é facilitado pela pressão. É caro, demorado e o formato das peças é limitado. Na maioria das vezes o corpo já sai sinterizado. O método tem a vantagem de ser muito eficiente para a eliminação de porosidade, especialmente em materiais altamente covalentes. Um esquema deste tipo de prensagem pode ser visto na Fig. 2.3(2).

2.2.1.3 Prensagem isostática (*CIP* e *HIP*)

A prensagem isostática pode ser a frio (*CIP*) ou a quente (*HIP*), e está ilustrada na Fig. 2.4. No caso da *CIP*, um molde flexível, geralmente elastomérico (borracha, látex) é enchido com pó cerâmico e colocado em uma prensa onde o meio transmissor de pressão é um líquido (óleo ou água). A pressão é aplicada sobre o líquido e compacta o pó uniformemente em todas as direções (isostaticamente). O produto final toma a forma do molde flexível. Na prensagem isostática a quente, o pó cerâmico usualmente é colocado dentro de um recipiente metálico. O recipiente é introduzido em um autoclave de alta pressão e o meio transmissor de pressão é um gás. Usualmente as peças já estão pré-conformadas. Apesar da limitação de formas e outros problemas, a densificação obtida é alta e não há tensões internas residuais.

2.2.1.4 Colagem de barbotina (*slip casting*)

A barbotina (suspensão) é composta basicamente de pó cerâmico (cerca de 70% em volume), água e aditivos (ligante, dispersante, etc). Os moldes utilizados geralmente são de gesso e podem ser simples ou multipartidos. Estes moldes possuem uma estrutura altamente porosa, com poros muito finos, inferiores a $0,1 \mu\text{m}$, os quais absorvem a água com grande “pressão capilar”. Quando a água da barbotina é absorvida pelo molde poroso, ocorre a deposição de partículas do pó na superfície da cavidade interna do molde (semelhante à filtração). Após a formação de uma parede com espessura desejada, o eventual excedente de barbotina é drenado, deixando o que resta de água na parede

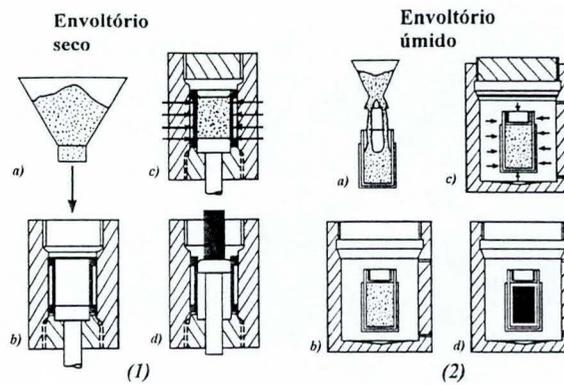


Figura 2.4: Prensagem isostática (1) com envoltório seco (gás) e (2) com envoltório úmido (líquido). a) Enchimento, b) vaso de pressão, c) sob pressão e d) pressionado. Adaptado de “Principles of Ceramic Processing” de J. Reed, 1995 [22].

formada ser absorvida pelo molde. Este procedimento encontra-se ilustrado na Fig. 2.5. Pode-se obter peças relativamente complexas por este processo, desde que se adaptem pinos ou mandris não-absorventes, quando necessário. Neste processo podem ser feitas peças ocas (*drain casting*) ou maciças (*solid casting*). Também pode-se utilizar vácuo para acelerar o processo, pois quanto mais fino o pó cerâmico, mais lento é o processo. Pode-se empregar pressão externa, neste caso usando um molde polimérico, que é mais resistente, o que acelera o processo, ou ainda a colagem centrífuga. Existem várias adaptações deste método como a colagem unidirecional a úmido (para materiais magnéticos), onde um campo magnético orienta as partículas metálicas da barbotina e o método da cera perdida, usado quando as peças são mais complexas, onde um modelo em cera é usado para fazer um molde; o modelo é dissolvido em um solvente que não ataca o molde. O processo de colagem de barbotina é largamente empregado na fabricação de recipientes, louça sanitária, etc. É um processo relativamente barato e muito antigo, mas é muito lento e os moldes sofrem desgaste muito rápido. Também tem limitações quanto à complexidade de formas [12, 23].

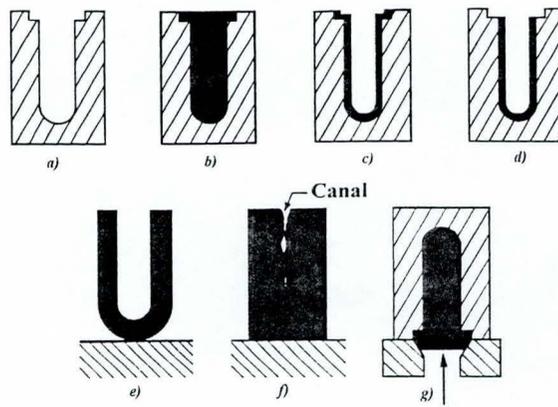


Figura 2.5: Colagem de barbotina (drain casting e solid casting). a) O molde poroso é b) enchido com barbotina; c) depois de um tempo o excesso é drenado e d) a peça é aparada. Se deixado em repouso por um longo tempo, pode-se produzir e) uma peça espessa ou mesmo f) uma peça sólida. g) Na colagem sob pressão (slip pressure casting), a suspensão é bombeada através do molde polimérico. Adaptado de “Principles of Ceramic Processing” de J. Reed, 1995 [22].

2.2.1.5 Colagem de fita (*tape casting*)

Neste processo prepara-se uma pasta, que é uma mistura de pó cerâmico com aditivos, com o objetivo de obter um material altamente plástico, com grande ductilidade. Este método permite fazer fitas bastante finas que podem ser posteriormente cortadas, perfuradas, estampadas, etc.

É dividido em 3 tipos, basicamente:

- *Doctor Blade*: É o mais comum. Uma pasta cerâmica, contendo solvente e ligante, é comprimida contra uma lâmina que regula a altura da fita, enquanto uma correia transportadora conduz a fita formada ao longo do seu comprimento, como mostra a Fig. 2.6.
- *Water fall*: A pasta é bombeada e forma uma cortina contínua. Uma correia transportadora carrega um substrato através da pasta.
- *Paper casting*: É uma variação do anterior. Um papel é passado através da pasta. A pasta seca no papel e adere a ele.

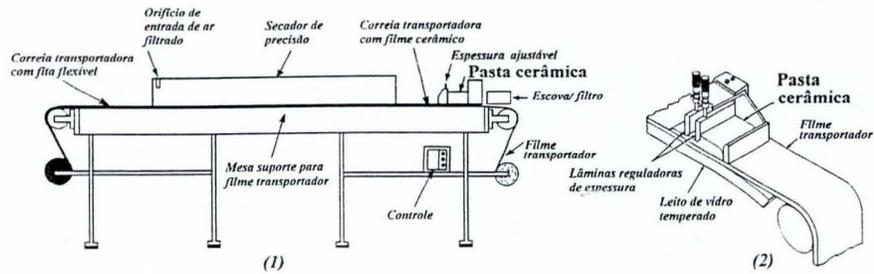


Figura 2.6: Conformação por colagem de fita. (1) Esquema do equipamento. Adaptado de “Principles of Ceramic Processing” de J. Reed, 1995 [22]. (2) Ampliação do processo de lâminas duplas (Doctor Blade). Adaptado de “Treatise on Materials Science and Technology” - V. 9 - Ceramic Fabrication Process, 1976 [24].

Esta técnica é muito utilizada na preparação de substratos para a indústria eletrônica.

2.2.1.6 Deposição eletroforética

Este método se baseia no princípio da eletroforese para depositar as partículas cerâmicas de uma suspensão sob um molde ou substrato. Um potencial elétrico é aplicado no molde, que assume carga oposta à das partículas da suspensão. Estas são atraídas para a superfície do molde e se depositam uniformemente e de forma compacta. Por este método são feitos filmes tubulares e planos.

2.2.1.7 Extrusão

É preparada uma massa plástica com aditivos orgânicos ou água, que são colocados em uma extrusora. A extrusora (que pode ser a vácuo ou não), força o material plástico através de uma matriz com perfil adequado, de tal maneira que se obtém uma peça com simetria ao longo da direção da extrusão (Fig. 2.7). Esta técnica é muito usada na indústria tradicional de cerâmicas para produzir perfis longos, barras, tubos, tijolos, isoladores, catalisador automotivo, etc.

2.2.1.8 Moldagem por injeção (*injection molding*)

É similar ao processo de injeção de plásticos, contudo não há produção contínua como no caso da extrusão. Através deste método, pode-se conformar modelos tridimensionais,

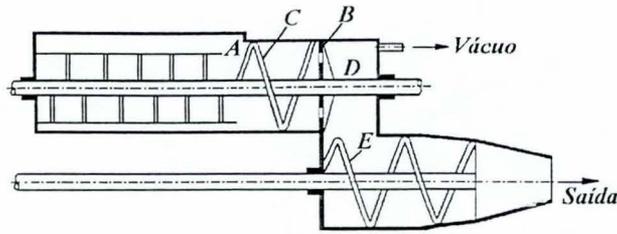


Figura 2.7: Vista de uma seção de corte esquemática de uma extrusora à vácuo. A) Sistema de mistura, B) orifícios restritivos, C) lâmina helicoidal, D) eixo e E) segunda helicóide. Adaptado de “The Technology of Glass and Ceramics” de J. Hlaváč, 1983 [25].

injetando-se a mistura diretamente na cavidade de um molde. Este método pode utilizar alta ou baixa pressão. O processo de moldagem por injeção que utiliza alta pressão, também chamado de convencional, utiliza o mesmo tipo de injetora que é normalmente empregada na injeção de plásticos. O pó cerâmico é misturado a um polímero fundido e é granulado. Após, é colocado na injetora, fundido novamente e injetado em uma matriz metálica. A moldagem por injeção a baixa pressão, também conhecida como moldagem a quente (*hot molding* ou *slip injection molding*) [13,26], utiliza ar comprimido na injeção e não um pistão, como no caso anterior. Neste caso, o sistema ligante é à base de ceras e polímeros, com baixo ponto de fusão, sendo que a mistura é geralmente feita na própria injetora e injetada a pressões e temperaturas relativamente baixas.

O processo de moldagem por injeção propicia a confecção de peças cerâmicas com formas mais complexas, em grande quantidade, com rapidez e com excelente reprodutibilidade. No caso da moldagem por injeção em baixa pressão há a vantagem de maior simplicidade na confecção dos moldes, que não necessitam suportar grandes esforços mecânicos. Todos estes fatores levaram à sua escolha como principal técnica de conformação de cerâmicas estudada nesta Tese. Contudo, as principais dificuldades deste método são encontradas no processo de extração dos ligantes, que será, portanto, objeto de estudo minucioso neste trabalho.

2.2.1.9 Colagem de gel (*gelcasting* ou *gelforming*)

É uma fusão do processo de colagem de barbotina com a moldagem por injeção a baixa pressão. Neste processo é empregado um monômero em solução, que pode ser polimerizado com um solvente agregado. O monômero em solução proporciona baixa viscosidade ao veículo orgânico na moldagem do pó cerâmico e, com a cura do gel (endurecimento), a pasta cerâmica fica permanentemente imobilizada no formato desejado, depois de ter sido vertida no molde. O solvente é removido por secagem, restando apenas o polímero. A resistência a verde é alta, permitindo a usinagem, e o polímero ligante é removido durante a sinterização. Pode-se usar também água e ágar injetados a baixa pressão. Uma variante deste método é o uso de espuma para se obter material poroso.

Existem outros processos de conformação plástica, como a rotação (*jigging*) (Fig. 2.8), o *QuicksetTM* (variante da moldagem por injeção), conformação por rolos (*roll forming*), *stir casting* ou *rheocasting*, entre outros, que não serão detalhados aqui por não serem muito comuns em moldagem de cerâmicas avançadas.

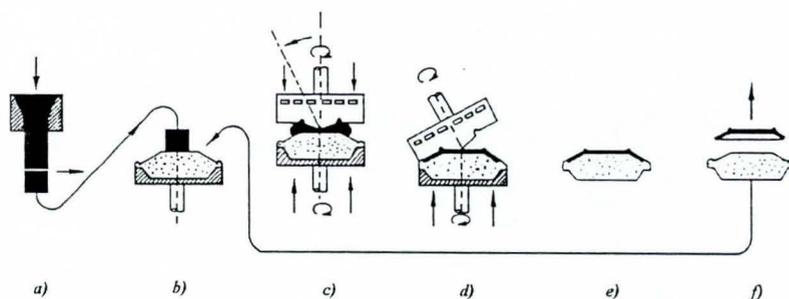


Figura 2.8: *Fabricação de um prato pelo processo de moldagem plástica (rotação). Adaptado de “The Technology of Glass and Ceramics” de J. Hlaváč, 1983 [25]. Em (a) o material sai de uma extrusora e (b) é colocado sobre um molde, onde é conformado por rotação (c) e (d), adquirindo o formato de um prato (e) e (f).*

Existem muitos processos de conformação ou moldagem que necessitam de uma usinagem complementar antes da queima para que se consiga o formato desejado. Neste caso, a usinagem a verde pode ser considerada como um processo de conformação.

2.2.1.10 Usinagem a verde (*green machining*)

É qualquer acabamento que ocorre após a fase de compactação, antes da sinterização. Uma peça pode ser total ou parcialmente usinada a verde. É muito comum após a prensagem isostática, quando o formato ainda não está completo. Também pode-se queimar parcialmente a peça antes de usinar. Este processo é conhecido como *bisque firing*. Após queimar parcialmente a peça, pode-se impregná-la com um ligante adequado. Neste caso teremos resistência mecânica, além da usinabilidade, conforme demonstramos em trabalhos anteriores [23, 27, 28].

Nos últimos anos, tem surgido muitas técnicas novas de conformação de cerâmicas. Dentre elas uma classe de técnicas que vem se destacando é a prototipagem rápida.

2.2.1.11 Prototipagem rápida (*rapid prototyping*)

A estereolitografia é uma delas. Filmes de resina fotocurável contendo pó cerâmico (sílica, alumina e hidroxiapatita) são curados por *laser* ultravioleta. A peça é contruída em uma seqüência de deposição de camada e cura. Existem inúmeras variações. Algumas são: *solid ground curing (SGS)*, *drop-on-demand-jet technology* (utiliza uma impressora jato de tinta), *fused deposition*, *fast casting for no-wait mold making*, *rapid tooling methods*, *solid freeform fabrication (SFF)* (Fig. 2.9(1)), *tape lamination method*, *selective laser sintering (SLS)* (Fig. 2.9(2)), *deep x-ray lithography (LIGA method)* e *robocasting*, onde uma suspensão coloidal concentrada é utilizada para construir uma peça tridimensional por camada e cura, dispensando o uso de moldes [29–33].

Também pode-se utilizar processos de produção de cerâmicas que ao mesmo tempo podem densificar e/ou promover ligações [12], como sinterização por sobre-pressão (*over pressure sintering*), *HIP* e prensagem a quente (que já foram citados), estampagem a quente, aspersão térmica (*thermal spraying*), deposição química por vapor (*CVD - Chemical Vapor Deposition*), deposição física por vapor (*PVD - Physical Vapor Deposition*), sol-gel, entre outros processos.

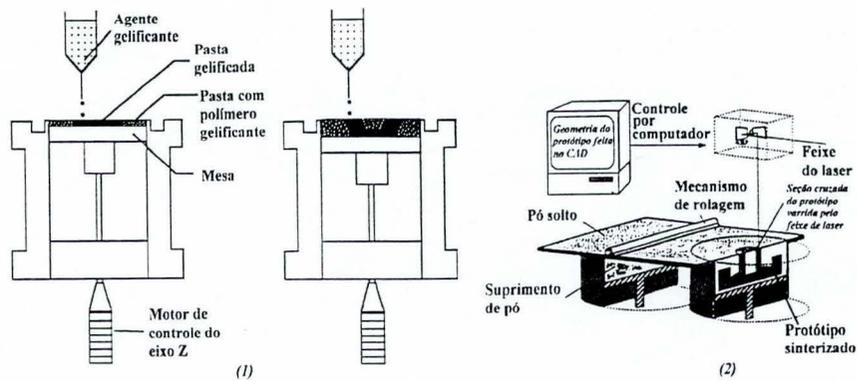


Figura 2.9: (1) Esquema de um sistema “freeform fabrication” por gelificação química de uma pasta por camadas [34] e (2) representação esquemática de um sistema SLS, onde o laser já sinteriza a peça [35].

2.2.2 Secagem, extração de ligantes e pré-queima

Após o processo de conformação, a etapa que segue é a da secagem, para os processos que utilizam conformação hidropoplástica a úmido, como a colagem de barbotina, por exemplo. Para os processos que utilizam aditivos orgânicos, como polímeros e ceras, a etapa que segue é a extração dos ligantes.

A extração dos ligantes geralmente é a quente e pode ser ao ar, atmosfera controlada, vácuo, absorção por leito de pó, por solventes, etc. Este processo pode ser extremamente complexo, no que se refere à programação da temperatura e a escolha do ambiente a que a amostra é submetida, e pode levar várias semanas. Esta etapa é crítica em muitos dos processos de fabricação de cerâmicas citados, especialmente na moldagem por injeção, onde a quantidade de ligante é muito grande. Por este motivo esta etapa será descrita em detalhe nos capítulos que seguem.

Tanto a remoção da água, no caso da colagem de barbotina, como a remoção dos ligantes orgânicos são a maior causa de perdas quando se fabricam grandes componentes com seções espessas, por moldagem por injeção. Esta etapa deve ser rápida para se tornar econômica, mas não tão rápida a ponto de danificar as peças com formação de trincas, empenamento, bolhas, etc.

Uma vez que o ligante foi extraído com sucesso, a peça pode ser pré-sinterizada em

uma temperatura intermediária, tipicamente 1000°C , quando pode receber algum tipo de acabamento. Após esta etapa a peça já pode ser sinterizada. A Fig. 2.10 mostra um esquema da história térmica de um material cerâmico, desde a injeção até a sinterização.

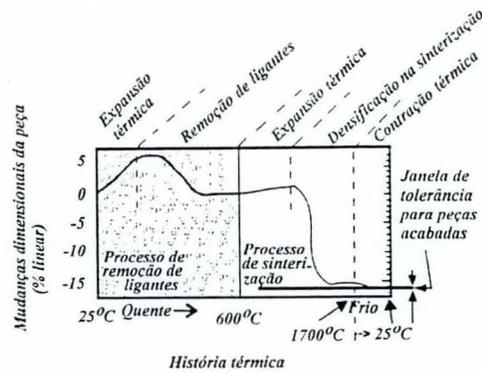


Figura 2.10: *História térmica de um material cerâmico. Várias expansões e contrações ocorrem com o aumento da temperatura [36].*

2.2.3 Sinterização

Sinterização é o processo de ligação entre partículas de pó quando aquecidas em alta temperatura. Em outras palavras, a sinterização ou queima em alta temperatura, pode ser vista como a consolidação térmica de uma peça a verde através da redução da porosidade, por processos difusivos, e a coalescência das partículas, o que leva a um grande aumento na resistência mecânica e redução de volume.

A força motriz que promove a sinterização de um pó compactado é a redução de sua energia superficial. A união entre as partículas é promovida por movimentos atômicos que atuam no sentido de eliminar a alta energia associada a um pó não sinterizado. A energia superficial, por unidade de volume, é inversamente proporcional ao diâmetro da partícula. Então, partículas menores, com maior energia de superfície por unidade de volume, sinterizam mais rapidamente. Simultaneamente, pode ocorrer crescimento de grãos [38].

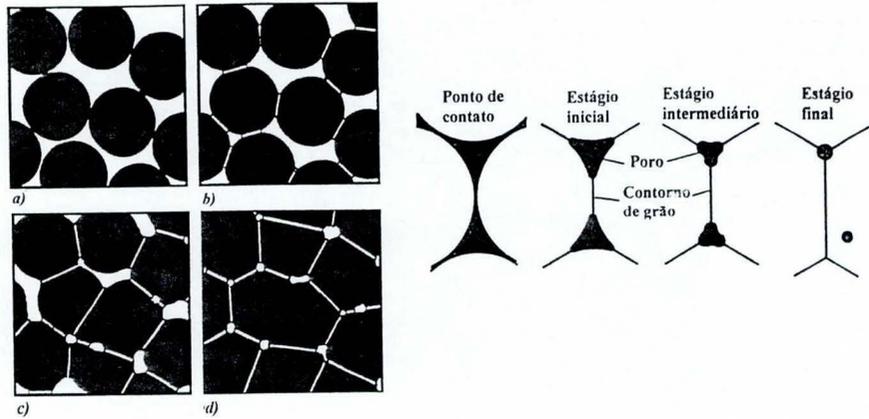


Figura 2.11: Fases da sinterização: a) pó solto, b) estágio inicial, com formação de pescoço, c) estágio intermediário e d) estágio final com a diminuição significativa de poros. Adaptado de “Powder Injection Molding” de R.M. German, 1990 [4]. À direita, representação esquemática dos poros durante os estágios de sinterização Adaptado de “Advances in Particulate Materials” de A. Bose, 1995 [5].

O processo de sinterização pode ser dividido, basicamente, em três tipos [23,37]:

- Com fase líquida;
- Sem fase líquida;
- Reativa.

Na sinterização com fase líquida, a força motriz é a redução de energia interfacial (sólido/líquido). Esta consolidação, geralmente acompanhada de diminuição de porosidade e aumento no tamanho dos grãos, se dá pela difusão dos átomos que migram, em um movimento termicamente ativado, reduzindo a energia do sistema.

As fases principais da sinterização são a formação do chamado “pescoço” (fase inicial), o encolhimento e diminuição da porosidade (fase intermediária), e o estágio final, onde a área de contato entre os grãos é máxima e ocorre a definição final do tamanho de grãos (ver Fig. 2.11).

A sinterização com fase líquida ocorre quando de 1 a 20% do volume cerâmico está em fase líquida. Pode ocorrer significativo transporte difusivo dos átomos do sólido dissolvido no líquido, que forma um filme ao redor da fase sólida. Este tipo de sinterização

apresenta boa cinética de reação, mas freqüentemente ocorrem dificuldades de controle dos parâmetros. É muito utilizada na indústria tradicional de cerâmicas, por permitir a obtenção de peças sinterizadas de baixa porosidade em temperaturas não muito altas. Há, porém, a desvantagem de uma eventual retenção da fase líquida entre as partículas, resultando em menor resistência mecânica a temperaturas elevadas.

A sinterização sem fase líquida ocorre quando a temperatura do processo é da ordem de 70% da temperatura de fusão, e ocorre apreciável difusão na fase sólida. Como as partículas estão em contato uma com as outras, com o aumento da temperatura ocorre um coalescimento e a formação de uma ponte de ligação entre elas, o pescoço (Fig. 2.11(b)). Posteriormente ocorre a redução da porosidade e a densificação, com o crescimento dos grãos. A sinterização sem fase líquida é muito usada na produção de cerâmicas avançadas.

Já na sinterização reativa ocorre uma reação química. Neste processo, em geral, controla-se muito bem a atmosfera e a temperatura do processo. É também usado para sinterizar peças grandes e complexas.

Uma análise detalhada da termodinâmica e dos mecanismos pelos quais se processa a sinterização de cerâmicas avançadas constitui um amplo campo de estudo, e está além do escopo deste trabalho. O leitor interessado deve consultar as Refs. [12, 37, 38] e os trabalhos lá citados.

2.2.4 Acabamento

É a parte do processamento que tem como objetivo dar ao produto as dimensões finais e acabamento superficial compatíveis com o uso a que este se destina. Para se conseguir reprodutibilidade nos produtos sinterizados, é comum utilizar-se a usinagem, que envolve em geral retífica e polimento. Esta etapa encarece muito o processo, devido à dureza e fragilidade dos materiais cerâmicos. Para isso faz-se uso de ferramentas de materiais superduros, como o diamante. Deve-se fazer todo o possível para que o corpo sinterizado apresente, ao final do processo, as características mais próximas possíveis do desejado no produto final.

Alguns processos de remoção de material de peças cerâmicas sinterizadas envolvem a

ação mecânica, química ou térmica, como:

- Usinagem abrasiva livre (*free abrasive machining*);
- Usinagem abrasiva por modelo (*mounted-abrasive machining*);
- Usinagem abrasiva por impacto (*impact abrasive machining*);
- Usinagem abrasiva química (*chemical abrasive machining*);
- Fotografação (*photoetching*);
- Usinagem por descarga elétrica (*electrical discharge machining*);
- Usinagem a laser (*laser machining*).

Após a usinagem existem alguns procedimentos que visam melhorar as propriedades superficiais, entre eles:

- Retificação (*grinding*);
- Lapidação (*lapping*);
- Recozimento (*annealing*);
- Oxidação (*oxidation*);
- Gravação química (*chemical etching*);
- Compressão superficial (*surface compression*);
- Polimento por chama (*flame polishing*).

Algumas operações típicas de usinagem são apresentadas na Fig. 2.12.

Neste capítulo foram discutidas as principais características dos materiais cerâmicos e descritos vários procedimentos empregados na preparação de peças cerâmicas para distintas finalidades. No próximo capítulo, será descrito em detalhe o processo de conformação de cerâmica avançada por moldagem por injeção, que foi escolhido por nós para este

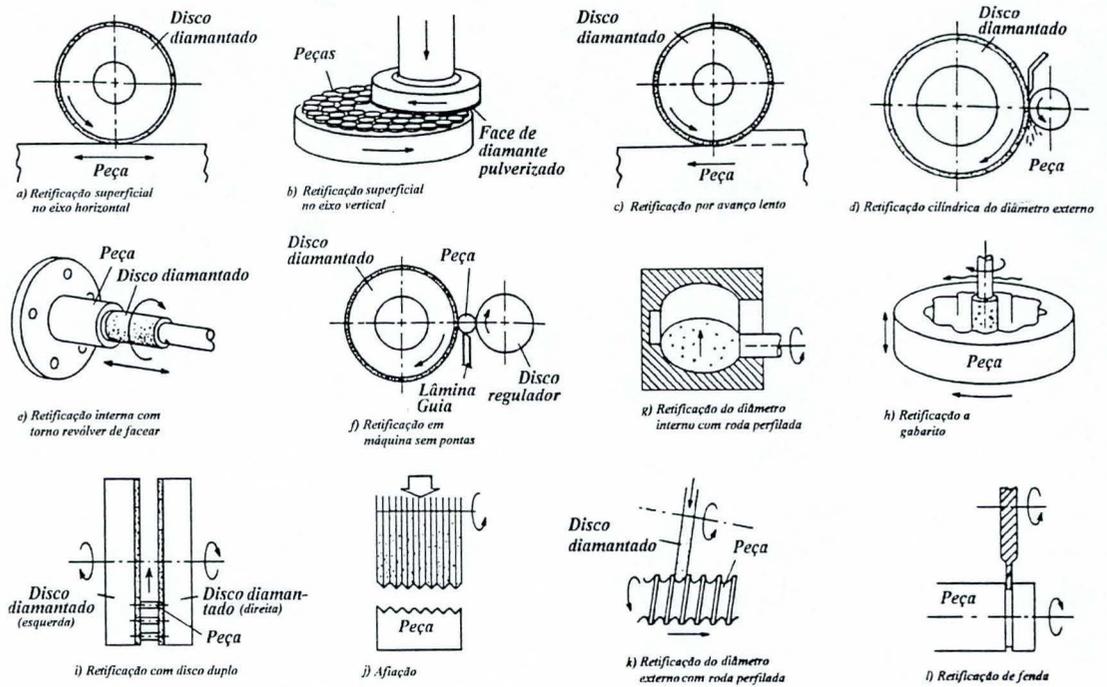


Figura 2.12: Operações de usinagem usando disco diamantado, frequentemente utilizadas no acabamento de cerâmicas sinterizadas. Adaptado de “Principles of Ceramic Processing” de J. Reed, 1995 [22].

trabalho, por motivos que já foram descritos neste capítulo, e que propiciou a produção de milhares de peças cerâmicas com rapidez, excelente reprodutibilidade, robustez e boa aceitação no mercado nacional.

Capítulo 3

PRODUÇÃO DE CERÂMICAS POR MOLDAGEM POR INJEÇÃO

O processo de moldagem por injeção é largamente utilizado na produção de peças de materiais termoplásticos. A ampla variedade de formas e tamanhos que podem ser obtidas por esta técnica levaram ao seu uso, com adaptações, para a produção de peças de cerâmicas avançadas.

O processo de moldagem por injeção de cerâmicos já existe há algum tempo, e tem sido constantemente aperfeiçoado ou alterado, pois ainda não surgiu outro processo que seja tão robusto e confiável, para a produção de peças complexas em grande quantidade. A moldagem por injeção a alta pressão geralmente utiliza 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. Já a moldagem a baixa pressão utiliza como ligante uma mistura de ceras com baixo ponto de fusão, o que torna o processo mais viável economicamente, pois a mistura fundida tem maior fluidez, diminuindo os custos de equipamento, moldes e produção. O principal problema neste método consiste na extração dos ligantes (*debinding*), empregados na preparação da mistura para a injeção,

pois nesta etapa do processo de produção, a baixa fluidez pode provocar o aparecimento de rachaduras e distorções nas peças. Por este motivo, a extração dos ligantes será abordada com mais profundidade neste capítulo.

3.1 Equipamentos e mistura

Dependendo do tipo de equipamento utilizado, o processo de moldagem por injeção (MI) varia tanto na preparação como no tipo de mistura a que se submetem os ligantes e o pó cerâmico.

3.1.1 Injetoras

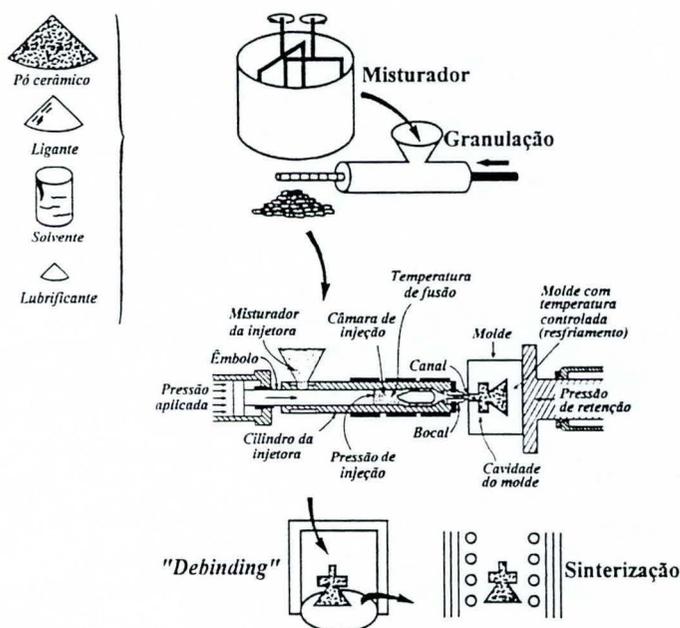


Figura 3.1: Injeção em alta pressão e as etapas da moldagem convencional. Pó e aditivos são misturados, fundidos, granulados, e em seguida, colocados na injetora, fundidos novamente e injetados. Seguem as etapas de queima e sinterização. Adaptação de "Advances in Ceramics - Forming of Ceramics", V. 9, de J.A. Mangels e W. Trela, 1983 [39], de "Powder Injection Molding" de R.M. German, 1995 [4] e da Ref. [40].

No processo que faz uso de alta pressão (50 - 150 MPa), são utilizadas injetoras convencionais para materiais poliméricos. A tecnologia empregada é muito semelhante

à usada na fabricação de termoplásticos. Contudo, a alta abrasividade da mistura de polímeros e material cerâmico provoca desgaste do equipamento. Neste caso, o interior da injetora deve ser revestido por um material resistente à abrasão. A injetora deve ter controle de temperatura, pressão e velocidade de alimentação e de injeção [41]. 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 homogenização da mistura. Um esquema deste tipo de equipamento pode ser visto na Fig. 3.1. Também pode-se ver nesta figura as outras etapas do processo de MI convencional.

Máquinas que operam em baixas pressões, de 0,2 a 0,6 MPa, também podem ser usadas para a injeção de cerâmicas [42, 43]. Este tipo de moldagem (*LPIM*) foi inventada por Griboski há cerca de 50 anos [26, 44]. A operação a baixas pressões e baixas temperaturas é mais adequada para estender a vida do molde, e também da própria injetora. Um esquema deste equipamento (Fig. 3.2) consiste de um tanque conectado com um tubo alimentador, ambos com sistema de controle de temperatura independente. Uma bateadeira planetária para mistura do pó cerâmico com os ligantes se localiza no tanque, o qual é conectado a uma bomba de vácuo para deaeração durante a preparação da mistura. O molde é fixado na abertura do tubo de saída (também aquecido) e a moldagem ocorre com a injeção de ar comprimido sobre a mistura do tanque. O controle pode ser manual, semi-automático ou automático, o que permite a produção de peças cerâmicas em grande quantidade, quando comparado a outros métodos de conformação, como os citados no capítulo anterior. Por fazer uso de ligantes baseados em ceras e polímeros com baixo ponto de fusão e pequena viscosidade, pode-se trabalhar em baixas pressões. O fato da mistura de ligante e pó cerâmico possuir baixa viscosidade, requer pressões muito menores para a injeção.

Embora o veículo orgânico (VO) não seja um componente final da peça, ele é em grande parte o responsável pelo sucesso do processamento. Ele tem forte influência na empacotamento das partículas, aglomerados, mistura, reologia, conformação, extração de ligantes, precisão dimensional, defeitos e características químicas. Neste sistema, tipicamente os ligantes orgânicos e auxiliares de processo que fazem parte do VO são aquecidos primeiramente no tanque da injetora e, após fundirem, acrescenta-se o pó desumidifica-

do aos poucos, sempre com agitação, fazendo-se vácuo após. O restante do processo é semelhante ao de injeção em alta pressão.

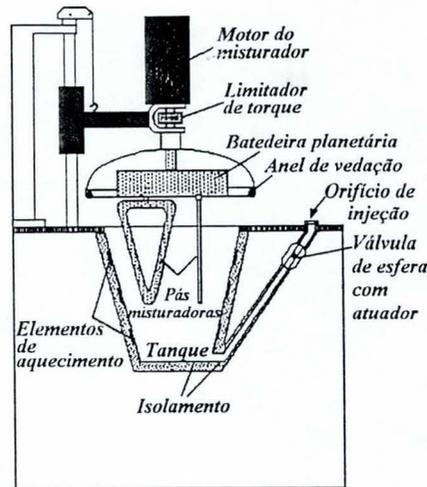


Figura 3.2: Corte esquemático de uma injetora de baixa pressão. Adaptado do catálogo do fabricante do equipamento (Peltsman, USA).

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 (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. Pode-se também reciclar facilmente as sobras e a produção típica varia desde 100 peças a 10.000 peças por lote [26, 44].

As principais diferenças entre os processos de injeção em alta e em baixa pressão estão resumidas na Tabela 3.1.

Os dois processos apresentam dificuldades para a extração dos ligantes utilizados na moldagem, mas a moldagem por injeção a alta pressão é de longe a mais utilizada, principalmente pela dificuldade em se remover os ligantes no processo de moldagem em baixa pressão (especialmente com pós finos). No entanto, uma vez resolvidos os graves proble-

Tabela 3.1: *Diferenças entre moldagem por injeção em alta e em baixa pressão [44].*

Características	Alta pressão	Baixa pressão
Ligante	termoplásticos, termofixos	parafinas, ceras
Corpo cerâmico	corpo fundido viscoso $\eta = 100 - 1000 \text{ Pa.s}$	pastas de filme líquido $\eta = 1 - 4 \text{ Pa.s}$
Temperatura de processamento	120°C - 200°C	60°C - 100°C
Pressão de injeção	> 50 MPa	0,2 - 5 MPa
Custo do ferramental	alto	baixo
Desgaste do ferramental	alto	baixo
Primeira queima	> 450°C	< 250°C

mas encontrados na extração dos ligantes de peças injetadas a baixa pressão, o baixo custo deste processo o tornaria uma excelente alternativa para a produção de peças cerâmicas em indústrias de pequeno e médio porte. Nesta Tese, portanto, será conduzido um estudo detalhado do processo de extração dos ligantes de peças cerâmicas injetadas a baixa pressão, com o objetivo de propor soluções que viabilizem o emprego desta técnica para a produção robusta de peças de cerâmica avançada com formas complexas.

O comportamento reológico da mistura no tanque é muito dependente do tamanho e forma das partículas do pó cerâmico. A recomendação do fabricante deste tipo de equipamento é que o tamanho médio das partículas de pó cerâmico a ser injetado deva ser maior que $1 \mu\text{m}$, 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 cerâmicas com densidade elevada, com tempos de sinterização relativamente curtos, em temperaturas menores.

Outro fator importante, e que não deve ser esquecido, é que o VO é removido terminantemente após a conformação e, por isso, a quantidade adicionada na mistura com o pó cerâmico deve ser a menor possível. Alta fluidez, com alta fração em volume de pó cerâmico, é requerida para o processamento em baixas pressões. Portanto, se faz necessária a estabilização das partículas cerâmicas finamente dispersas no ligante, o que é obtido pela adição de surfactantes de cadeia “curta” ($C_{12} - C_{22}$), cujo papel é promover a repulsão entre as partículas [26]. Para que se assegure uma firme adsorção das moléculas na su-

perfície das partículas, os surfactantes devem possuir um grupo funcional adaptado às características químicas do pó que será utilizado, como se verá a seguir.

3.1.2 Ingredientes de um sistema ligante

Em geral, as formulações para moldagem por injeção de cerâmicas possuem mais de um ingrediente, o que influencia tanto na moldagem, como na remoção destes ligantes, tanto em alta pressão como em baixa pressão [4, 13]. Embora seja difícil identificar claramente o papel individual de cada ligante na mistura, é importante que se conheçam suas funções básicas. Um exemplo de formulação muito empregada em moldagem convencional (alta pressão) é a que consiste de três componentes: um ligante primário, que é o componente majoritário da mistura (polímero), um auxiliar de plastificação (polietileno glicol, cera de carnaúba, óleos leves, estearatos), que possui a função de modificador de fluxo e um auxiliar de processamento (ácido esteárico, parafina, ácido oleico), que é um agente molhador entre o pó e o ligante primário.

A despeito do extensivo e crescente número de formulações, a moldagem por injeção de cerâmicos ainda é mais uma arte do que uma ciência [13]. Ainda há lacunas em nosso conhecimento acerca da compatibilidade química dos componentes da mistura de ligantes, da química interfacial e da estabilidade do sistema pó/ligante em altas temperaturas.

Segundo Mutsuddy e Ford [13], 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 [13],

- 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 tem 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, 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 (contração 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.

Estas recomendações para a escolha de um ligante foram feitas para a moldagem por injeção a alta pressão.

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. Quando a viscosidade da mistura não é muito alta, pode-se usar pressões menores, mesmo em equipamentos de alta pressão.

Segundo Lin e German [45], uma composição típica em um sistema baseado em cera consiste em um ligante majoritário de cera, uma “coluna vertebral” polimérica, um plastificante e um agente ativador de superfície. Entretanto, a composição não é restrita a estes quatro componentes e cada componente pode ter diferentes papéis.

O objetivo de se adicionar diferentes materiais na mesma mistura é melhorar a fluidez na injeção e facilitar a remoção dos ligantes após a injeção. O primeiro material a ser removido (ponto de fusão menor) abre “canais” por toda a peça, canais estes que serão utilizados pelos outros ligantes, à medida em que a temperatura aumenta, para evaporar durante o processo de remoção dos ligantes.

O estágio mais importante na preparação de uma mistura é a dispersão do pó no ligante e a estabilização das partículas dispersas para prevenir a floculação. São dois os mecanismos mais comuns, responsáveis pela estabilização da mistura: repulsão elétrica entre as partículas e a repulsão estérica. A repulsão elétrica, comum em meios aquosos como na colagem de barbotina, é resultante da interação da dupla camada de carga elétrica que rodeia as partículas cerâmicas, evitando assim sua aglomeração. Já a repulsão estérica é promovida pelas moléculas de polímero adsorvidas na superfície das partículas, ou simplesmente dispersas em torno delas, que impedem a floculação devido ao impedimento espacial promovido pela rede de macromoléculas. Nos dois casos, as moléculas de polímero interagem evitando a aproximação entre as partículas de pó. A Fig. 5.44 mostra a repulsão estérica por adsorção do ligante na superfície do pó.

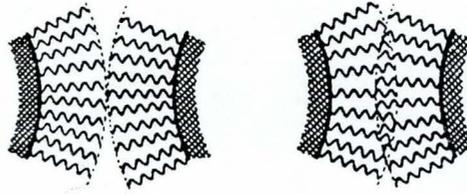


Figura 3.3: *Estabilização estérica por adsorção de um fluido orgânico nas partículas do pó cerâmico. Adaptado de “Ceramic Injection Molding” de B.C. Mutsuddy [13].*

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 [13].

Os polímeros que são normalmente utilizados como ligantes principais, isto é, em maior quantidade, em moldagem convencional, são o polietileno (PE), o polipropileno (PP) e o poliestireno (PS), entre outros. Estes polímeros são adicionadas para formar uma matriz ligante, requerida para a injeção e capaz de conferir dureza e forma à peça moldada.

Já na moldagem por injeção a baixa pressão, um material muito usado na composição do ligante são as ceras. Diferentemente de um polímero, que é a simples repetição de uma unidade (monômero), algumas ceras são formadas por ésteres com origem em álcoois e ácidos de cadeia curta (quando comparados aos polímeros). Os polímeros com alto peso molecular têm cadeias longas com uma orientação preferencial que pode afetar consideravelmente as propriedades do ligante, tornando-o altamente viscoso. Por isso a preferência por ceras que possuem cadeias mais curtas, tornando o sistema mais isotrópico. As ceras são ideais pelo pequeno tamanho molecular, característica termoplástica e baixa viscosidade do material fundido [4].

As ceras têm propriedades mecânicas diretamente relacionadas com as ligações secundárias entre as moléculas. O aquecimento rompe as ligações e, em alta temperatura, o material tem viscosidade muito baixa. Por outro lado, tensões internas podem ser retidas na cera durante o resfriamento; elas são aliviadas pelo rearranjo molecular durante o

aquecimento, o que pode causar distorções nas peças moldadas.

Cera de parafina e cera microcristalina (C_nH_{2n+2}) são derivadas do petróleo e frequentemente são empregadas na formulação de ligantes para moldagem por injeção de baixa pressão. São chamadas de hidrocarbonetos de cadeia reta por causa dos átomos de carbono, que em sua estrutura, são ligados juntos em um sucessão, sem ramificações ou formação de cadeias laterais (*side-chain*). Os vários tipos de parafinas possuem diferentes pontos de fusão e possuem de 20 a 36 carbonos em suas cadeias. A parafina ou cera microcristalina possui cristais extremamente pequenos ($<1 \mu m$) e é um pouco mais dura que as outras parafinas (macrocristalinas). É mais resistente à tensão e tem ponto de fusão mais elevado (60 - 93°C). Possui de 30 a 75 carbonos, em média, em sua cadeia. Outra cera sintética que também é usada em moldagem por injeção é a cera de polietileno, que é similar ao polietileno, com cadeia de 60 carbonos, em média. Tem estrutura similar à parafina e ponto de fusão mais elevado que esta. Uma cera vegetal que foi testada neste trabalho é a cera de carnaúba, que consiste em cerca de 85% de alquil ésteres de ácidos graxos alifáticos e aromáticos [46-50], principalmente o ceril palmitato ($C_{25}H_{51}COOC_{30}H_{61}$)¹. É usada pela sua dureza e baixa temperatura de fusão, que varia entre 80 - 87°C, e também atua como lubrificante entre as partículas do pó e entre estas e o molde [51]. Uma cera animal que vem sendo utilizada em moldagem por injeção é a cera de abelha, que apresenta cadeias com 45 a 60 átomos de carbonos e também é composta principalmente de ésteres ($C_{60}H_{120}O_2$) [4, 47, 48].

As ceras, em geral, atuam como polímeros de cadeias curtas. Tem baixa temperatura de fusão, boa molhabilidade, baixa viscosidade e decompõem com menores mudanças de volume e em menores temperaturas que os polímeros. O baixo peso molecular da cera lhe proporciona alta volatilidade, o que auxilia na extração dos ligantes.

Ligantes com grupos polares tendem a ser solúveis em líquidos polares, como a água, e ligantes com grupos apolares são solúveis em solventes orgânicos. As ceras podem ser primeiro dissolvidas em um solvente não-polar, antes de serem adicionadas à mistura, ou

¹A cera de carnaúba contém também uma certa quantidade de ácidos carboxílicos, álcoois e hidrocarbonetos, entre outros compostos.

simplesmente fundidas e acrescentadas ao pó para serem misturadas.

Ceras polares interagem mais fortemente com os pós de óxidos cerâmicos do que as não-polares, devido aos grupos **OH** (hidroxila) presentes na superfície do pó. Este é o caso da alumina (Al_2O_3). A adição de ácido oleico ($\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$) ou esteárico ($\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$) reduz a viscosidade e aumenta a molhabilidade do ligante no pó. A modificação da superfície da alumina pela adsorção de moléculas de ácido oleico, se dá pela interação com os grupos hidroxila. Adicionado em uma proporção adequada, resulta na formação de uma camada monomolecular na superfície da alumina, com boa molhabilidade com a parafina. Agentes ativadores de superfície tradicionais (ácido carboxílicos) usados para óxidos cerâmicos podem não ser adequados para outros materiais, como carbonetos [26]. O ácido esteárico, cuja temperatura de fusão é de 73°C , reduz o ângulo de contato pela diminuição da energia superficial na interface ligante-pó. Como consequência, sua adição facilita a mistura de ligante e pó obtendo-se melhor homogeneidade. O ácido esteárico também atua como lubrificante da parede do molde [4].

Os principais materiais orgânicos componentes da mistura de ligantes empregada neste trabalho estão representados na Fig. 3.4.

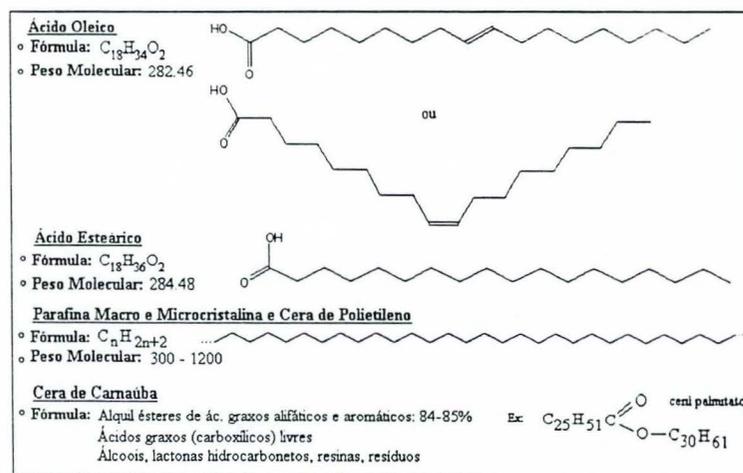


Figura 3.4: *Compostos orgânicos empregados na mistura de ligantes utilizada para a moldagem por injeção, neste trabalho.*

3.1.3 Características reológicas da mistura

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 buscase um fluido com comportamento próximo ao newtoniano (Fig. 3.5), ou seja, no qual a viscosidade é constante e independe do aumento da taxa de cisalhamento.

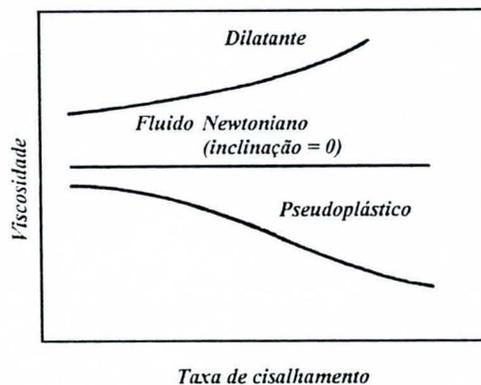


Figura 3.5: *Comportamento de fluidos viscosos. Gráfico de viscosidade versus taxa de cisalhamento de fluidos típicos. Adaptado de "Ceramic Injection Molding" de B.C. Mutsuddy, 1995 [13].*

A viscosidade do ligante puro é muito menor do que quando o ligante está misturado ao pó. Com a adição de ácidos carboxílicos à mistura de ligantes, ocorre significativa redução da viscosidade devido à adesão fortemente preferencial, por exemplo, do ácido oleico com a superfície de um óxido. Uma forte adesão do ligante ao pó minimiza a segregação do pó durante a moldagem. A mistura pó/ligante deve estar bem homogênea e bem defloculada para que não ocorra separação e segregação. O comportamento dilatante do ligante foi acusado, em alguns casos, como o responsável pelo fluxo inconsistente e a conseqüente

separação do ligante durante a injeção [13].

Após a injeção bem sucedida, o passo que segue é o processo de extração dos ligantes da peça já conformada.

3.2 Extração dos ligantes

A extração ou remoção dos ligantes utilizados na moldagem é uma etapa crucial para o sucesso da MI. Os ligantes devem ser removidos da peça moldada antes de sua densificação final na sinterização. Os sistemas ligantes são constituídos de vários ingredientes orgânicos, cada qual com diferentes viscosidades quando fundidos e com características diferentes na decomposição [13]. Segundo Trunec e Cihlár [52], a extração é o passo mais crítico da MI, onde a quantidade de ligante pode chegar a 50% em volume. No passado, esta etapa do processo recebeu atenção inadequada quando comparada a outros passos da tecnologia de MI, e pesquisas sistemáticas começaram apenas a alguns anos atrás. Remover o VO de peças espessas é uma operação delicada e pode levar semanas [53, 54].

Como dito anteriormente, a mistura de ligantes deve ser removida lentamente, em um processo que requer a gradual formação de canais ao longo da peça. Estes canais permitem que os diferentes ligantes saiam da peça injetada, em diferentes temperaturas, sem causar o colapso da peça [13]. O diâmetro dos canais depende do tamanho das partículas do pó e da porosidade, e sua forma é altamente variável dentro da peça injetada. Os canais têm um alto nível de interconectividade e são tortuosos, de tal forma que o ligante fluido percorre uma distância muito maior que a espessura da peça cerâmica.

A extração de VO pode ser dividida em três estágios [13]:

- 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 cerâmica

comporta-se novamente como um sólido quebradiço.

Para facilitar o manuseio das peças parcialmente queimadas, o ligante não deve ser totalmente removido [44]. Um conteúdo residual de cerca de 3% em massa deve permanecer na peça para que o compacto não fique demasiadamente frágil antes da sinterização [5, 55].

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 cerâmica é mais complexa que a decomposição de um filme polimérico fino [56]. 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, como será visto adiante, 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.

O efeito da presença de óxidos na decomposição de ligantes é muito maior quando a queima é feita ao ar [56, 57]. Segundo Masia *et al.* [56], 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*) [58–60].

A seguir serão descritos alguns métodos comumente empregados para a extração dos ligantes orgânicos de corpos a verde. Em seguida, voltaremos à discussão detalhada dos mecanismos de extração dos ligantes.

3.3 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 [4, 52]. Nesta seção, serão descritos em maior detalhe os métodos de extração dos ligantes que efetivamente foram empregados neste trabalho.

Os modelos existentes para extração de ligantes, geralmente pressupõem um processo idealizado, com uma peça formada de esferas de tamanho único, como visto na Fig. 3.6 [4, 61]. Durante a extração dos ligantes, a profundidade na peça de onde o ligante se origina aumenta continuamente. Para obter expressões para o tempo de extração dos ligantes, como aquelas discutidas nas próximas seções deste capítulo, German e outros autores fizeram o uso de várias suposições incluindo condições isotérmicas e ligante de um único componente [4]. Além disso, é assumido que a interface ligante/vapor, no interior da peça, é planar (Fig. 3.6).

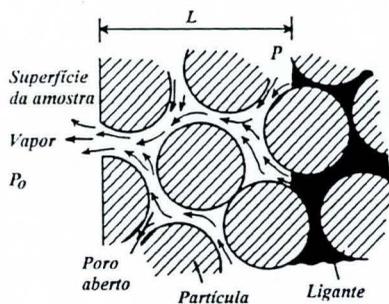


Figura 3.6: Modelo da geometria dos poros em uma peça cerâmica, na qual o vapor do ligante flui para a superfície do compacto. Adaptado de "Powder Injection Molding", de R. M. German, 1990 [4].

3.3.1 Extração térmica

A extração térmica é baseada na remoção do ligante por elevação da temperatura, com a peça cerâmica 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 cerâmica. Os componentes líquidos de baixa viscosidade do ligante podem ser absorvidos por um pó inorgânico que envolve a peça cerâmica [13, 62]. É o processo conhecido como fluxo capilar em leito poroso (*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 cerâmico, que poderia provocar a formação de defeitos na peça.

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 [52]. 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.

Durante os estágios iniciais de aquecimento, na degradação térmica, a expansão do ligante líquido induz uma pressão hidráulica na peça. Conforme a temperatura sobe, aumenta a remoção de ligantes por evaporação na superfície. Quando o nível de saturação do ligante é suficientemente reduzido, o líquido restante na mistura dirige-se para a superfície, onde pode então evaporar. Como a remoção de ligantes transfere líquido continuamente, bolsas de gás começam a coalescer, formando uma rede de poros interconectados, criando passagens pelas quais o gás pode fluir. Se a remoção ocorre ao ar (degradação oxidativa), também podem ocorrer reações químicas próximas da superfície [13]. Em certos casos, a extração dos ligantes é feita em uma atmosfera com uma pressão parcial de oxigênio maior que a atmosférica [13].

Existem outros caminhos recomendados para minimizar os problemas durante a extração dos ligantes, como a regulação da pressão total do forno até que a taxa (por volume) da produção de gases dos componentes ligantes seja constante, ou a equalização da composição da atmosfera do forno até equilibrá-la com os produtos gasosos queimados. Outra proposta de extração de ligantes reside no controle da temperatura do forno por monitoração na mudança de peso da peça, com o objetivo de impedir que ocorra extração exagerada dos ligantes, o que acaba complicando o processo.

O regime de fluxo de ligante através das partículas compactadas é um fator importante na extração do VO. O fluxo líquido ocorre quando o ligante é removido pelo processo de fluxo capilar (*wicking*), enquanto que o fluxo por vapor ocorre durante a remoção por evaporação [4]. Muitos dos defeitos das peças podem aparecer na fase de extração dos ligantes, como ilustra a Fig. 3.7.

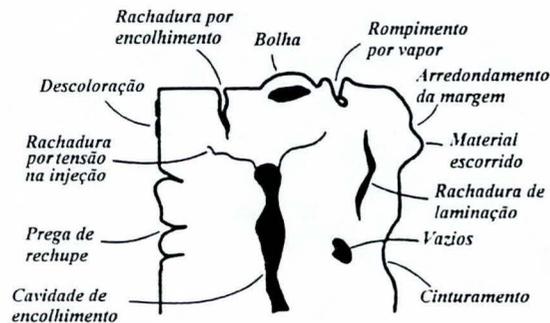


Figura 3.7: Ilustração dos possíveis defeitos em um material cerâmico depois do extração dos ligantes. Adaptado de "Powder Injection Molding", de R. M. German, 1990 [4].

A atmosfera na qual é feita a extração do VO também influencia a cinética do processo e, conseqüentemente, a qualidade das peças cerâmicas obtidas no final. Woodthorpe *et al.* [63] estudaram a degradação térmica e oxidativa do polipropileno ao ar e em N_2 . O trabalho mostrou que enquanto a degradação térmica no fluxo de N_2 não foi influenciada pela dimensão da amostra, a cinética da degradação oxidativa foi fortemente influenciada pelo tamanho da amostra. Neste caso, a difusão do oxigênio para o interior da peça limita a cinética das reações oxidativas. Outros trabalhos [6,64] ressaltam três contribuições para

a perda de massa de um corpo cerâmico por pirólise (queima). São elas:

- Difusão e evaporação dos componentes de baixo peso molecular da mistura de ligantes;
- A degradação oxidativa do VO na região próxima da superfície e evaporação dos produtos de baixo peso molecular;
- A degradação térmica uniforme do VO formando produtos de baixo peso molecular, os quais difundem para a superfície e evaporam.

Nos três processos, a taxa de extração de ligantes é influenciada pelas dimensões físicas do corpo cerâmico.

A presença de oxigênio durante a extração térmica provoca a degradação oxidativa do ligante orgânico na superfície do corpo, e numa extensão limitada pela difusão do oxigênio para dentro da peça [65]. Neste caso, a difusão do oxigênio para dentro da peça, bem como a difusão dos produtos da degradação oxidativa para fora, controla a velocidade de perda de massa.

Outro método popular de remoção de ligantes é a pirólise em atmosfera controlada [66]. O emprego de atmosfera inerte tem sido uma boa alternativa para a remoção de alguns polímeros, como o EVA (Etileno Vinil Acetato) [65, 67]. Como o vácuo pode provocar a formação de defeitos, através da ebulição dos constituintes de baixo peso molecular, e como o oxigênio degrada preferencialmente a região superficial das amostras e provoca encolhimento não-uniforme, o uso de atmosfera inerte minimiza o encolhimento não-uniforme e produz, em alguns casos, peças livres de defeitos [36].

Em ligantes com baixo peso molecular, como ceras, a perda de massa é limitada apenas pela difusão dos componentes em direção à superfície do corpo, para a interface líquido-gás, e a subsequente evaporação, a qual é, em grande parte, independente das características da atmosfera ambiente. A atmosfera inerte é usualmente empregada na degradação completa de ligantes com alto peso molecular.

3.3.1.1 Drenagem através de leito poroso

É o processo no qual a remoção de ligantes é feita através da absorção dos ligantes por um leito de pó no qual a peça está imersa (*wicking*). O princípio no qual este método se fundamenta é o da capilaridade. A ação capilar é responsável pelo *wicking* e se dá na medida em que os canais formados pelos poros interconectados do leito de pó exercem uma pressão capilar negativa sobre o fluido que se está removendo da peça cerâmica. Este tipo de leito, que extrai o ligante via ação capilar, apresenta várias vantagens. Ele 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.

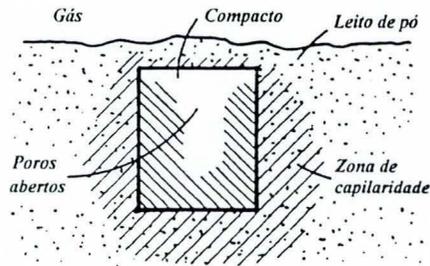


Figura 3.8: O Processo de *wicking* consiste em cobrir o compacto injetado em um leito de pó inerte geralmente mais fino que o do compacto, e que remova o ligante suavemente, por fluxo capilar. Adaptado de “*Powder Injection Molding*” de R. M. German, 1990 [4].

Mas o leito não deve ser o limitador da permeação e, sim a peça cerâmica. Então, segundo German, para que o leito proporcione simultaneamente atração capilar e não impeça o fluxo que se origina na peça, deve-se cumprir com as seguintes condições [4],

$$D_c \geq D_w \text{ e } \alpha_w \geq \alpha_c \quad (3.1)$$

onde D é o diâmetro da partícula e α é a permeabilidade, sendo w o leito e c a peça. Ainda segundo German [4], uma expressão aproximada relacionando o tempo de ex-

tração dos ligantes e os parâmetros do processo de extração capilar é dada por:

$$t = 4,5 \left[\frac{f_c^2 G H^2 D_w}{(1 - f_c)^3 W D_c (D_c - D_w)} \right] \quad (3.2)$$

onde t é o tempo de extração, H é a espessura da peça, W é a energia superficial ligante/vapor, $1-f_c$ é a porosidade da peça, G é a viscosidade do ligante, D_c e D_w são os diâmetros das partículas da peça e do pó do leito respectivamente. A expressão (3.2) sugere que uma extração rápida pode ser favorecida para um ligante pouco viscoso, peças estreitas e porosas e partículas do leito com diâmetro inferior ao das partículas da peça.

O enchimento parcial dos poros do leito de pó com o líquido, a distribuição não-homogênea, e o enchimento variável dos poros do corpo com ligante no curso do processo de extração do ligante por capilaridade, fazem com que a estimativa da pressão capilar média e a sua permeabilidade sejam difíceis de calcular e isto também leva a consideráveis diferenças entre os valores calculados e os dados experimentais do processo de extração capilar [65]. O transporte de massa também é afetado, entre outros fatores, pela formação de aglomerados de partículas [65].

Da expressão (3.2) podemos concluir que o tempo tende ao infinito se os dois pós (da peça e do leito) possuem o mesmo diâmetro de partícula. Como o pó de alumina utilizado neste trabalho é extremamente fino (menor que $0,5 \mu\text{m}$), existe a dificuldade em se encontrar pós inertes ainda mais finos, para constituir o leito. Também o tempo de extração por capilaridade se torna muito mais longo, pois os espaços livres entre as partículas são muito pequenos.

Wright e Evans [66] mostraram que é possível remover parte do ligante da peça cerâmica utilizando como pó no leito, o mesmo pó com o qual foi confeccionada a peça (alumina A16-SG). Basicamente as mesmas conclusões foram obtidas neste trabalho com um pó de alumina fina similar (A1000-SG), como será visto adiante. Apesar desta deficiência, o modelo de German proporciona uma orientação inicial para uma extração eficiente dos ligantes. Mais que reproduzir quantitativamente resultados experimentais, a expressão (3.2) deve servir de guia na definição das condições experimentais para a extração dos

ligantes por fluxo capilar.

O processo de fluxo capilar segue a seguinte seqüência: em temperaturas relativamente baixas, os ligantes com baixo ponto de fusão amolecem, fundem e começam a fluir para fora do compacto. Neste estágio a remoção do ligante é conduzida por forças capilares provocadas pela presença do leito de pó. Ele drena o ligante líquido e contribui para a formação de poros interconectados por canais dentro do compacto. A extração prossegue e o ligante começa a decompor e vaporizar. Por causa do pequeno diâmetro dos poros e dos canais criados, a taxa de difusão do gás decomposto é muito lenta. Para evitar bolhas e rachaduras que podem facilmente se desenvolver se a taxa de difusão é mais lenta que a taxa de formação do gás, o tempo de extração em baixas temperaturas deve ser razoavelmente longo antes que a temperatura possa ser elevada para um valor maior, onde a taxa de decomposição dos ligantes é mais rápida. À medida que o processo prossegue, estes canais finos se alargam e permitem que os produtos difundam mais eficientemente através da peça até a superfície. Muito embora não haja posteriormente um grande aumento no tamanho médio dos poros, o seu número aumenta significativamente conforme o processo tem prosseguimento. Com o aumento da temperatura, os ligantes começam a ficar menos viscosos e são forçados para a superfície pela pressão interna de gás, aumentando a taxa de remoção. Esta extração continua em altas temperaturas até restar apenas um pouco de ligante entre as partículas, que será posteriormente removido na pré-sinterização [68].

O leito de pó pode reduzir o tempo de extração dos ligantes em até um fator de cinco [4]. Alguns materiais podem ser adicionados para aumentar a mobilidade do fluido e ajudar no processo. O processo de fluxo capilar geralmente não remove todo o ligante, mas cerca de 40 a 60%, de modo que é necessário fazer-se uma evaporação posterior. Alguns materiais utilizados como leito para extração capilar incluem a alumina, a zircônia, a sílica, a argila e o grafite [5].

3.3.1.2 Extração a vácuo

Este processo não utiliza leito de pó como o anterior. As peças ficam expostas ao ambiente. Então, neste caso, no modelo do German, para a extração à vácuo, o tempo

necessário para a remoção dos ligantes de uma peça cerâmica pode ser estimado através da expressão [4, 13]

$$t = \frac{22,5H^2f^2PG}{[(1-f)^3D^2F(P^2 - P_0^2)]} \quad (3.3)$$

onde H é a espessura da peça, f é o fator de empacotamento das partículas na peça, P é a pressão na interface ligante/vapor, G é a viscosidade, D é o diâmetro das partículas de pó, F é a razão de volume de ligante sólido por volume de vapor na pressão P e P_0 é a pressão ambiente.

De acordo com a expressão acima, o tempo de extração depende diretamente da viscosidade e do quadrado da espessura da peça e varia inversamente com o quadrado do tamanho de partícula e da diferença de pressão parcial. Assim, o tempo de extração dos ligantes pode ser reduzido diminuindo a pressão externa, P_0 , sendo mínimo para o vácuo. É importante observar que, independentemente das condições de extração, o tempo varia com o quadrado da seção transversal do corpo.

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 à 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.

A Fig. 3.9 mostra a dependência da pressão de vapor de hidrocarbonetos com a temperatura e também a taxa de remoção de ligante em função da pressão externa e tem-

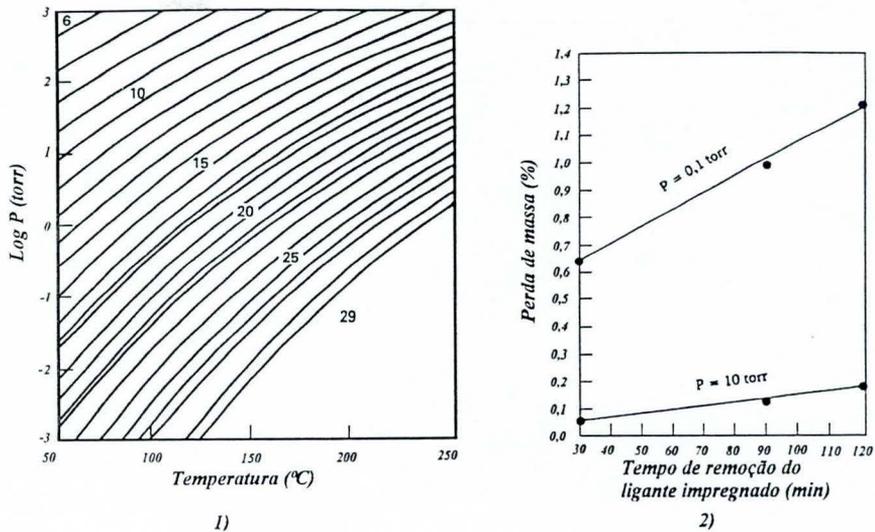


Figura 3.9: (1) Pressão de vapor de hidrocarbonetos de cadeia normal ($C_6 - C_{29}$) e (2) efeito da pressão externa sobre o tempo de extração dos ligantes. Adaptado de “Ceramic Injection Molding” de B. C. Mutsuddy, 1995 [13] e da Ref. [69].

peratura. A diminuição da pressão externa reduz consideravelmente o tempo de remoção dos ligantes.

3.3.1.3 Pirólise em atmosfera inerte

Pirólise é a decomposição de um material por ação do calor [70]. Polímeros que contêm somente carbono e hidrogênio decompõem-se em H_2O 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 a 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 / 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 [58,59].

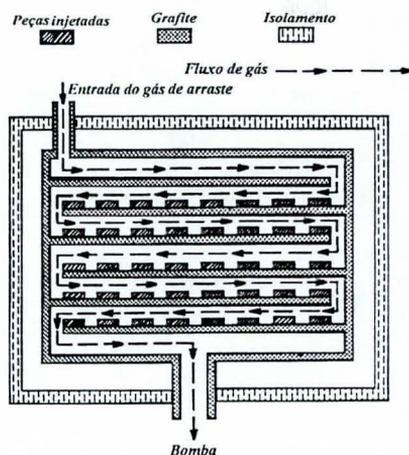


Figura 3.10: Vista de um sistema Injectavac para extração de ligantes. Adaptado de “Advances in Particulate Materials” de A. Bose, 1995 [5].

Finn [69] descreve um método de extração por retorta, conhecido como *injectavac*, que está ilustrado na Fig. 3.10. Este método consiste de uma combinação do processo de extração a vácuo com a pirólise em atmosfera inerte. Uma pressão diferencial contínua é mantida entre o gás na entrada do sistema e a bomba de vácuo na saída. A taxa de remoção do ligante é dependente da pressão e do fator de forma da peça cerâmica. A cera evaporada pode ser coletada em um sistema antes da bomba. Existem outras variações do método [65].

3.3.1.4 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 [13].

3.3.2 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 (Fig. 3.11). 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 [5].

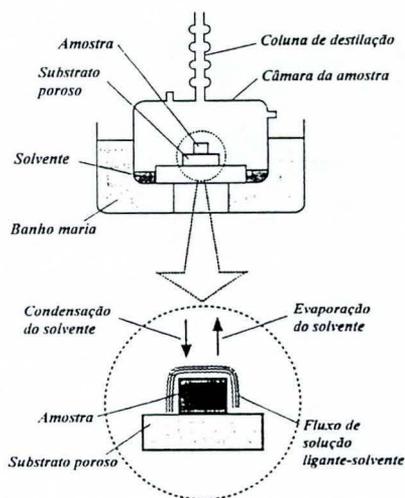


Figura 3.11: Variante do processo de extração por solvente: extração por vapor de solvente. Adaptado de “Advances in Particulate Materials” de A. Bose, 1995 [5].

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 frequentemente combinadas para acelerar o processo de extração dos ligantes.

3.3.2.1 Extração supercrítica

Na extração supercrítica, o corpo a verde é submetido à extração por um solvente, normalmente CO_2 , em condições acima do seu ponto crítico [4, 13]. A Fig. 3.12 mostra um esquema da extração supercrítica. Outros solventes podem ser utilizados, dependendo da solubilidade dos componentes do ligante. Nem sempre todo o VO é removido por este método, necessitando muitas vezes de outro método complementar. O mesmo ocorre na extração por solvente.

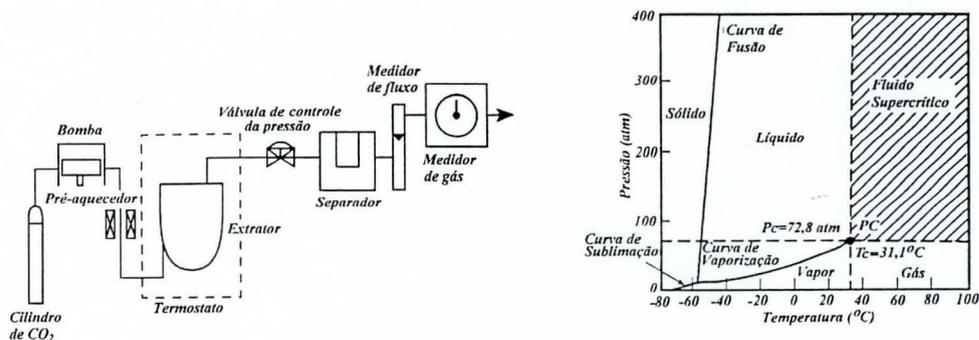


Figura 3.12: Esquema de extração supercrítica por CO_2 e diagrama de fase do CO_2 . Adaptado de “Ceramic Injection Molding” de B.C. Mutsuddy, 1995 [13].

3.3.2.2 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 autocatalítica 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 [65].

3.3.3 Mecanismo de extração dos ligantes

Como já foi visto, existem muitas maneiras de extrair os ligantes de uma peça injetada. O método considerado por nós como o mais simples, barato, embora não necessariamente o mais rápido, é a degradação ao ar, em leito de pó (*wicking*). Neste processo ocorrem simultaneamente degradação térmica e oxidativa, dentro e na superfície da peça, respectivamente. Durante a degradação térmica e oxidativa, em uma dada temperatura, alguns dos ingredientes ligantes podem liquefazer, alguns começam a volatilizar e outros permanecem muito viscosos. Todos estes processos ocorrem simultaneamente [65, 71]. Nesta seção, discutiremos mais detalhadamente o mecanismo de transporte e degradação dos ligantes.

3.3.3.1 Degradação térmica e oxidativa

No processo de remoção de ligantes, ambos, forma e tamanho das peças, devem ser levados em consideração. Quando os ligantes têm baixo peso molecular, como ceras ou ácidos carboxílicos, a perda de massa ocorre com a evaporação sem quebra da cadeia e é independente da atmosfera ambiente. Uma peça espessa degrada mais lentamente que uma mais fina por causa da dificuldade de remover os componentes voláteis do seu interior [4, 72, 73]. Durante a extração dos ligantes, fragmentos voláteis são formados em todos os pontos, por toda a extensão da peça, e cada fragmento deve difundir até a superfície para evaporar. Em corpos com seção larga, o transporte de massa por difusão fica dificultado e vazios internos podem resultar da ebulição dos produtos de degradação.

Tem sido observado que o aquecimento de polímeros promove a diminuição do seu peso molecular. Esta é uma indicação de que ocorrem rupturas na estrutura do polímero. As reações variam com a estrutura química do polímero e com as condições em que ocorre a queima. Entretanto, algumas generalizações sobre os mecanismos são possíveis e podem ser aplicadas na degradação de hidrocarbonetos poliméricos.

Segundo Trunec e Cihlář [52], a degradação térmica de alcanos (parafinas) e alcenos (olefinas), que compõem a maioria dos ligantes, envolve a formação de radicais livres. O mecanismo de degradação térmica que segue foi proposto para o polietileno de baixa densidade (PEBD) linear. No que segue, \mathbf{R} representa uma macromolécula, \mathbf{R}' é um pequeno grupo alcano e \mathbf{R}^{\bullet} é um radical intermediário. A degradação térmica do PEBD no vácuo, pode ser descrita em termos das seguintes etapas:

1. Iniciação:



2. Propagação:



3. Transferência intramolecular seguida de uma reação de decomposição:



4. Transferência intermolecular seguida de uma reação de decomposição:



5. Término:



A degradação térmica é iniciada com o rompimento aleatório de ligações fracas da cadeia principal, formando radicais livres. A taxa de formação dos produtos da degradação depende da temperatura. A reação de propagação forma o monômero etileno (3.5). Esta reação pode ser inter ou intramolecular. Os radicais secundários formados pela transferência intramolecular dão origem a radicais n-alcenos e n-alcanos. A degradação dos n-alcanos em geral, ocorre de uma maneira similar. Entretanto, no caso das parafinas, há evaporação de componentes não degradados, como ocorre na extração de ligantes de peças cerâmicas. Para ceras com peso molecular em torno de 300 g/mol, a perda de massa ocorre por evaporação sem degradação térmica [66]. Segundo German [4], o produto da decomposição térmica de ceras é principalmente metano. Outras pequenas moléculas como etileno, etano e propileno também são produzidas. Espécies com alto peso molecular não são voláteis e não são encontradas com frequência no ambiente onde ocorre a extração dos ligantes.

No fim da extração térmica, uma certa quantidade de material orgânico resta no corpo na forma de resíduo carbonáceo (Fig. 3.13). A quantidade de resíduo carbonáceo depende do tipo de pó e da atmosfera do *debinding*. Estas substâncias podem influenciar negativamente as propriedades do material sinterizado, dependendo da aplicação a que este se destina [58, 71].

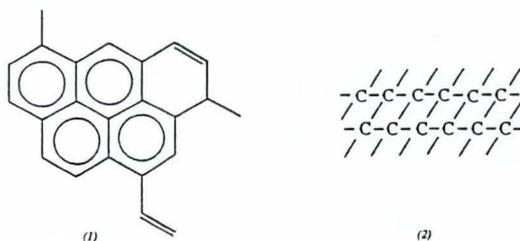


Figura 3.13: Resíduos carbonáceos (1) pseudografítico e (2) cadeias com ligações cruzadas [58, 71].

Conforme Masia *et al.*, alumina com 2% em peso de PVB (polivinil butiral), aquecida a 1000°C ao ar e em atmosfera de argônio, continha ao final do processo de queima, 80 ppm e 564 ppm de carbono, respectivamente. Segundo ele, o resíduo carbonáceo pode inibir a sinterização e pode também causar a deterioração das propriedades da peça sinterizada [45, 56]. Segundo Higgins *et al.* [58, 59], a quantidade de resíduo de carbono depois da extração em atmosfera inerte independe da quantidade original de aditivos orgânicos, mas é diretamente proporcional à área superficial específica do pó de alumina empregado. Também ficou demonstrado que ocorrem fortes ligações entre os produtos de degradação dos ligantes e os grupos **OH** ativos na superfície da alumina [58, 59].

Já a degradação oxidativa de ligantes poliméricos se dá quando o aquecimento é feito em presença de oxigênio [13, 52]. A oxidação de alcanos é caracterizada pela sua baixa reatividade. Quando as reações chegam a ocorrer, costumam não ser seletivas, a menos que algumas partes da molécula sejam bastante diferentes do restante. Além da combustão, os alcanos reagem com oxigênio formando radicais hidroperóxidos, como é o caso do polietileno de baixa densidade (PEBD) (Fig. 3.14) [74, 75].

A Fig. 3.15 ilustra o mecanismo de degradação oxidativa do PEBD que se assemelha

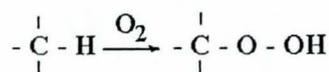


Figura 3.14: Esquema simplificado da formação do radical hidroperóxido.

às parafinas e à cera de polietileno [76, 77].

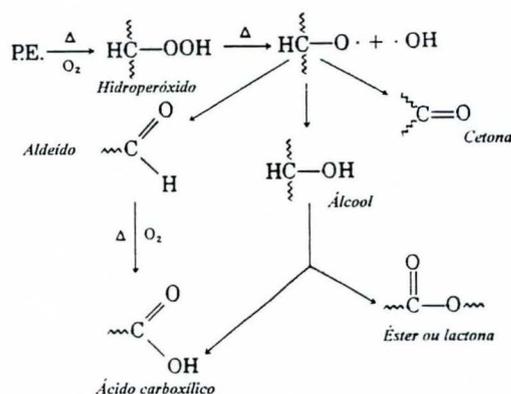


Figura 3.15: Compostos que se formam no processo de degradação oxidativa do polietileno de baixa densidade. Um mecanismo similar se aplica às parafinas [76].

O mecanismo de oxidação de um alcano inicia com a oxidação do radical primário, formando peróxido. Forma-se, em seguida, uma molécula de hidroperóxido (**ROOH**) e um radical secundário. O hidroperóxido não é estável e decompõe formando radicais [4, 65, 77, 81]. Estes radicais reagem com outras macromoléculas causando a ramificação das cadeias de macromoléculas, formação de água e radicais adicionais decorrentes da oxidação, como ilustra a Fig. 3.15.

Os radicais hidroperóxidos são os produtos primários mais importantes de uma reação termooxidativa e, às vezes, também de uma degradação fotooxidativa. Estes compostos são instáveis termicamente e fotoquimicamente, sendo convertidos em radicais alcóxidos, os quais reagem gerando grupos hidroxila e carbonila. Os produtos da degradação oxidativa de alcanos incluem ácidos carboxílicos, aldeídos e cetonas. Além destes, pequenas quantidades de outras substâncias são formadas na oxidação térmica de alcanos ou hidro-

carbonetos de cadeia longa, como lactonas (ésteres cíclicos), por exemplo. Anidridos podem ser produzidos de ácidos carboxílicos sob condições adequadas. Ésteres são produzidos por oxidação de cetonas com peróxidos ou por esterificação de ácidos com álcoois, os quais são produzidos por reações laterais [78, 79].

O processo de degradação oxidativa é restrito à camada superficial do corpo, sendo controlado pela taxa de difusão do oxigênio para o interior e pela retro-difusão de produtos de oxidação até a superfície das peças, onde eles evaporam.

A degradação oxidativa geralmente conduz a uma grande taxa de perda de massa em temperaturas mais baixas. A interface atmosfera/ligante move-se para dentro da peça, criando uma rede de poros interconectados. Isto facilita a difusão dos produtos formados pela degradação térmica nas regiões centrais das peças. Em seções finas (poucos mm) a degradação oxidativa é predominante e existe pouca degradação térmica no centro da peça. A acelerada decomposição do VO, numa atmosfera oxidante pode resultar na combustão e desintegração da peça [57].

A degradação térmica é um processo com alta energia de ativação (150-200 kJ/mol). Em contraste, a degradação oxidativa, incluindo a oxidação autocatalítica iniciada por radicais livres, requer menos energia (30-40 kJ/mol), e ocorre em temperaturas mais baixas. Produtos da degradação oxidativa podem reagir mutuamente produzindo compostos de alto peso molecular e, possivelmente, com estrutura de *cross-linking* [52, 64, 65]. Os resíduos carbonáceos ilustrados na Fig. 3.13 constituem o caso limite desta situação. O *cross-linking* de alcanos, entretanto, é de difícil identificação, por técnicas analíticas convencionais, mas pode ser inferido pela atenuação de alguns picos de absorção no infravermelho [82]. A dificuldade, neste caso, reside no fato de que são poucas as ligações cruzadas se comparadas ao número total de ligações das cadeias [83].

Também pode ocorrer catálise na extração dos ligantes. O efeito da catálise em uma reação química é caracterizada pela redução da energia de ativação. A degradação dos ligantes poliméricos também pode ser influenciada pelo próprio material cerâmico. Foi mostrado que, na presença de agentes oxidantes, a reação de degradação é catalisada e alterada em baixas temperaturas [52, 56]. O grau do efeito catalítico pode ser afetado

pelas características do polímero e pelas partículas de pó, especialmente quando estas possuem grande área específica.

Durante a degradação oxidativa do PE, a etapa inicial é a hidroperoxidação, como já foi visto. O grupo hidroperóxido é importante no período de indução da degradação, atuando como um precursor para outros produtos de degradação contendo oxigênio e promovendo uma reação autocatalítica. A presença de grupos hidroperóxidos, entretanto, é dependente de um suprimento contínuo de oxigênio. Em corpos cerâmicos, a extensão da degradação oxidativa é controlada pela profundidade de difusão do oxigênio para o interior da peça.

No caso de não haver oxigênio disponível, a decomposição do ligante ocorre inteiramente por degradação térmica, via radical livre. O processo predominante é a formação de substâncias de baixo peso molecular, resultantes da quebra aleatória das cadeias. Fragmentos moleculares menores que um tamanho crítico são perdidos por evaporação. Nesta rota, produtos voláteis são criados em todas as partes da peça.

Por outro lado, tomando como exemplo as olefinas com alto peso molecular, preparadas na forma de pequenas amostras e aquecidas em atmosfera oxidante, os dois processos de degradação aqui descritos podem ser identificados simultaneamente. De um lado a degradação térmica contínua, através de toda a peça, gerando espécies de baixo peso molecular, as quais difundem para fora e são perdidas por evaporação. Este é um processo com alta energia de ativação, envolvendo quebra de ligações C-C. De outro, na superfície da peça, a degradação oxidativa ocorre simultaneamente e auxilia na remoção da matéria orgânica da superfície [80].

No caso da parafina, a evaporação pode ser identificada como o principal processo de perda de massa. De fato, segundo Wright *et al.* [80], para um ligante orgânico baseado em cera com baixo peso molecular, a decisão de usar atmosfera oxidante ou inerte, como já foi dito, pode não ser tão importante.

3.3.3.2 Transporte

Depois que a temperatura da peça cerâmica atingiu um valor suficiente para fundir o ligante, a peça assemelha-se a um sólido poroso. Remover o ligante em uma taxa razoável envolve, portanto, o transporte de massa de um gás ou líquido em um sólido poroso cheio de líquido. De maneira simplificada, pode-se considerar dois mecanismos principais, responsáveis pelo fluxo de fluido: fluxo forçado, no qual uma pressão diferencial atua como força motriz e a difusão, na qual a força motriz depende do gradiente da concentração do fluido. Temperatura, atmosfera e pressão afetam os dois mecanismos de transporte de maneiras diferentes. O mais óbvio efeito da temperatura é um aumento na pressão parcial dos ligantes. Em temperaturas abaixo do ponto de ebulição dos ligantes, um aumento na pressão parcial produz um gradiente de concentração, que favorece a difusão. Acima do ponto de ebulição, o gradiente de pressão resulta no aumento do fluxo forçado. Em temperaturas mais altas, reações de decomposição produzem gases adicionais, aumentando assim a pressão interna.

O coeficiente de difusão aumenta com a temperatura, mas o aumento na taxa de difusão é relativamente pequeno, se comparado com o aumento no gradiente de pressão de gases produzidos pela volatilização dos ligantes. Este gradiente de pressão promove o fluxo forçado. A tensão criada dentro da peça pelo fluxo forçado pode resultar em rachaduras e outros defeitos internos. A taxa de transporte modifica a cinética da reação de degradação do ligante, principalmente a taxa de difusão de oxigênio para dentro do ligante e o fluxo de produtos da decomposição para fora da peça [56].

Se o tamanho dos poros na peça cerâmica é grande comparado ao livre caminho médio das moléculas gasosas de ligante, predomina o mecanismo de difusão. Portanto, grandes tamanhos de partículas (20 -75 μm) e altos graus de porosidade (20-40%) favorecem a difusão dos ligantes e dos produtos de sua degradação [13]. Se o tamanho de poro é comparável ao livre caminho médio do ligante vaporizado, as colisões com as paredes dos poros se tornam freqüentes e predomina a chamada difusão capilar. Neste tipo de difusão, a taxa de transporte de material é substancialmente menor. Se o mecanismo majoritário

é a difusão capilar, o efeito da atmosfera é relativamente insignificante e limitado [13]. Um modelo simplificado da geometria dos poros e do transporte do fluido através da peça cerâmica pode ser visto na Fig. 3.6. Reações entre os componentes da mistura de ligantes, entre eles e o pó cerâmico, bem como a decomposição térmica e oxidativa do VO, complicam sobremaneira a descrição matemática do processo de extração dos ligantes.

3.3.3.3 Reação com a superfície do pó

Os óxidos geralmente possuem grupos hidroxila ligados na superfície, mesmo quando calcinados. Estes sítios ativos podem reagir com alguns componentes da mistura de ligantes. A Fig. 3.16 ilustra os distintos sítios ativos na superfície da alumina [58].

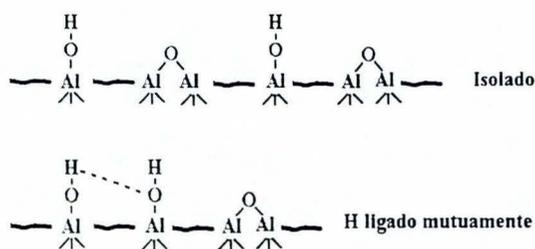


Figura 3.16: *Sítios quimicamente ativos na superfície da alumina [58].*

Usualmente um componente com baixo peso molecular é usado na formulação do VO como agente ativador da superfície do pó [84, 85]. Este agente tem um grupo funcional que adere à superfície das partículas e uma cadeia molecular orientada que se estende dentro do VO, servindo como uma espécie de ponte entre o ligante e o pó (Fig. 3.17). Ele também pode servir como um lubrificante, reduzindo a fricção entre o pó e as paredes da injetora ou moldes, melhorando a dispersão do pó no ligante e aumentando a miscibilidade entre os componentes do VO. Por outro lado, o agente de acoplamento é depositado na superfície do pó e pode bloquear a passagem de ligante na decomposição e causar defeitos de extração.

A natureza da ligação metal-oxigênio em uma cerâmica é um fator chave que determina o grau de interação entre a cerâmica e o ligante orgânico, influenciando também no

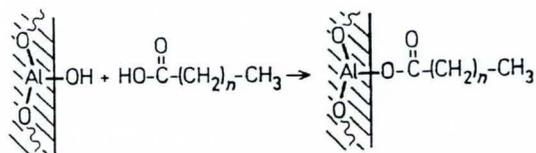


Figura 3.17: *Reação de ácidos carboxílicos com a superfície da alumina [86].*

processo de degradação térmica. Por exemplo, em um material como a alumina, em que a ligação metal-oxigênio é mais iônica do que covalente, podem ocorrer reações superficiais durante a extração dos ligantes [13].

A adesão de um ligante na superfície de um metal ou cerâmica é o resultado de vários mecanismos complexos. Existem várias teorias, cada qual descrevendo um aspecto do fenômeno, que pode corresponder à uma abordagem mecânica, termodinâmica ou química. Vários autores estão interessados nas interações químicas que podem ocorrer entre óxidos metálicos e várias espécies químicas, como por exemplo entre a alumina hidratada (ou anidra) e diferentes ligantes orgânicos. Como a adesão por forças de van der Waals é muito fraca, uma melhor adesão entre o pó e o ligante é obtida por meio de pontes de hidrogênio ou por ligações covalentes [45].

Os grupos hidroxila, presentes na superfície do pó da alumina, podem reagir quimicamente com algumas moléculas orgânicas, como os ácidos carboxílicos [85–87]. Os produtos da reação dos grupos hidroxila com os ácidos carboxílicos são removidos na queima. O efeito da adsorção química do ácido esteárico na superfície da alumina reduz a viscosidade da mistura de pó e ligante em um fator de 20, minimizando a segregação do ligante do pó durante a moldagem [45].

A superfície da alumina é polar e o ácido orgânico é moderadamente polar. A interação entre os dois reduz a aglomeração em pós submicrométricos, principalmente por efeitos estéricos, como descritos anteriormente. A cera de carnaúba e o ácido esteárico também são polares. Já a parafina é apolar, daí a dificuldade de se obter uma boa mistura com a alumina, sem a adição de outros componentes.

A interação entre o grupo ácido dos componentes da mistura de ligantes e os grupos hidroxila da superfície das partículas de pó de alumina dá origem a sais de ácidos carboxílicos, ou carboxilatos (Fig. 3.18) [88]. A mesma reação pode envolver o grupo éster de alguns ligantes orgânicos. Neste caso, esta reação é conhecida como saponificação de ésteres, e está ilustrada na Fig. 3.19.

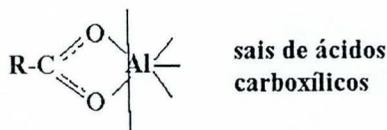


Figura 3.18: *Carboxilato metálico (sal de ácido carboxílico) formado na superfície da alumina.*

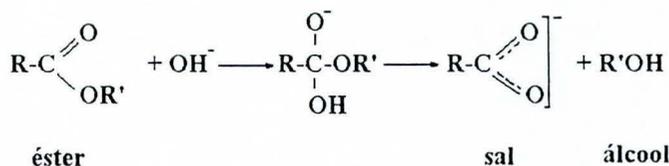


Figura 3.19: *Reação de éster com álcalis.*

Os álcalis promovem a hidrólise básica dos ésteres por fornecerem um reagente fortemente nucleófilo, o OH^- (como os grupos hidroxila na superfície da alumina). A reação é essencialmente irreversível (Fig. 3.19), visto que o íon carboxilato está estabilizado pelo efeito da ressonância, com pouca tendência a reagir com os álcoois formados [70, 89, 90].

Os ácidos carboxílicos também formam sais carboxilatos quando reagem com os grupos OH da superfície da alumina, como ilustra a Fig. 3.20 [76].

A formação de carboxilatos pode ser detectada em espectros de absorção no infravermelho. Segundo Smith [91], os sais de ácidos absorvem fortemente na região de número de onda entre 1540 e 1650 cm^{-1} . Segundo Higgins *et al.* [58], o pico de absorção no infravermelho em 1590 cm^{-1} pode ser atribuído à formação de carboxilato metálico na superfície da alumina [92].

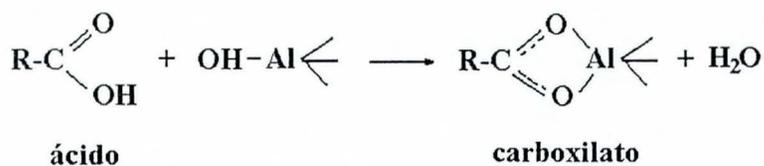


Figura 3.20: *Reação de ácidos carboxílicos com as hidroxilas na superfície da alumina.*

De um modo geral, o íon carboxilato dá origem a duas bandas, uma das quais é observada entre 1550 e 1610 cm^{-1} [93]. A outra, mais fraca, é observada em torno de 1400 cm^{-1} e está associada à deformação axial simétrica.

Mais adiante, será descrito de que maneira a degradação oxidativa da mistura dos ligantes empregada na confecção de peças cerâmicas por moldagem por injeção leva à formação de carboxilatos de alumínio e o papel que estes sais desempenham na formação de uma camada resistente na superfície das peças de alumina antes da queima completa dos ligantes.

Capítulo 4

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste capítulo serão discutidos os aspectos experimentais da tecnologia de moldagem por injeção a baixa pressão, incluindo seus parâmetros de injeção, como tempo, temperatura, pressão, além dos moldes, formulação, tempo de mistura e a conformação. Veremos também a proposta de um novo sistema de extração de ligantes, desenvolvido durante este trabalho, para a retirada dos ligantes de peças espessas com maior rapidez. Será descrito também a programação de temperatura otimizada para a extração de ligantes por fluxo capilar convencional, com longo patamar, em temperatura moderada. Será discutido também o procedimento experimental empregado na análise e caracterização dos corpos cerâmicos a verde através do uso de radiação X e γ , bem como radiografia convencional, com o objetivo de verificar se os defeitos observados em algumas peças sinterizadas poderiam originar-se na etapa de conformação. Por fim será descrito o procedimento de análise de peças parcialmente queimadas utilizando espectroscopia de absorção no infravermelho por transformada de Fourier (*FTIR*), por transmissão e por refletância difusa, microscopia eletrônica de varredura, análise térmica e medidas de dureza, com o objetivo de estudar os mecanismos envolvidos na etapa mais crítica do processo de *LPIM*, que é a extração dos ligantes.

4.1 Preparação da mistura

A mistura deve possuir ligante em quantidade suficiente para que possa ser injetada com facilidade. Esta quantidade, porém, deve ser a menor possível para que não ocorram problemas, como distorções ou rachaduras, na etapa de pré-queima.

A partir da recomendação do fabricante e da análise da literatura, foram testadas diferentes composições, com diversos materiais, em proporções de 10%, 15% e 20 % em peso de veículo orgânico (VO), até se obter uma mistura que fosse fluida o suficiente para que pudessem ser injetadas peças cerâmicas, sem a formação de vazios internos. Para cada tipo de pó cerâmico, a proporção de ligante/pó pode variar ligeiramente. O controle de qualidade da mistura foi feito primeiramente através da quebra das peças injetadas, provenientes de vários experimentos diferentes, para observação da sua parte interna. Após obtermos peças homogêneas e sem vazios internos, o controle passou a ser feito através da pesagem das peças injetadas. Optamos por utilizar na mistura só materiais com baixo peso molecular, como as ceras, o que não é comum na literatura de *LPIM*, uma vez que o recomendado é uma mistura que tenha ao menos uma pequena proporção de polímero. Como o pó de alumina usado neste trabalho é muito fino ($0,4 \mu\text{m}$) e algumas das peças tem seção transversal larga, a presença de polímeros dificultaria ainda mais a etapa de extração de ligantes, que normalmente já é complicada.

Para que tenhamos alta fluidez, com alta fração em volume de pó cerâmico, é necessária a estabilização das partículas cerâmicas finamente dispersas na mistura de ligantes. Para isso foram adicionados ácidos carboxílicos à mistura. A combinação de diferentes compostos orgânicos na formulação do ligante proporciona à este propriedades reológicas adequadas ao processo de injeção a baixa pressão e distribui a perda de massa, durante a extração, sobre um intervalo mais amplo de temperatura. Os vários componentes utilizados na mistura serão detalhados no próximo capítulo. A mistura dos ligantes com o pó cerâmico foi feita em uma injetora de baixa pressão Peltsman MIGL-33 (Fig.4.1), por aproximadamente 20 horas, até que estivesse homogênea. Um esquema do tanque desta injetora, no qual é feita a mistura, pode ser visto na Fig. 3.2 .



Figura 4.1: *Injetora MIGL-33 da Peltsman (0,64 x 0,61 x 1,43 m).*

4.2 Desenvolvimento de moldes

Do ponto de vista industrial, o molde é um componente crítico no processo de produção de peças cerâmicas por MI, especialmente para a produção de peças geometricamente complexas.

Como a pressão usada na injeção não é muito elevada, em princípio pode-se empregar moldes feitos de diversos materiais, com o objetivo de diminuir custos e simplificar a sua fabricação. Por isso, neste trabalho, foram testados diversos tipos de moldes, com diferentes materiais, inclusive resinas. Como o Rio Grande do Sul é um pólo calçadista, existem várias indústrias especializadas na fabricação de moldes, por fundição, usinagem e eletroerosão. Esta última é freqüentemente utilizada para a confecção de moldes para peças complexas por moldagem por injeção a alta pressão, mas tem um custo muito elevado. Uma opção de menor custo são os moldes feitos por fundição. Para isso é necessário fazer-se um modelo, isto é, uma réplica da peça que se deseja fabricar, com tamanho convenientemente maior de forma a compensar a futura contração na sinterização (para a alumina A-1000SG este valor é de cerca de 20 %). Este modelo pode ser feito por eletroerosão ou usinagem, e deve ser de um material com ponto de fusão mais alto do que

o material do molde. No caso de moldes de alumínio ou Zamak, o modelo utilizado pode ser de bronze, por exemplo.

Além daqueles produzidos por empresas especializadas na fabricação de moldes, também foram produzidos moldes no LAPMA e na oficina do IF. A oficina do IF representa uma típica empresa mecânica de pequeno porte, prestadora deste tipo de serviço, sem a necessidade de máquinas especiais. Como algumas tentativas de confecção dos moldes fora da Universidade resultaram infrutíferas, muitos moldes foram feitos totalmente na oficina do IF, o que nos levou a desenvolver a técnica de como fazer moldes adequados, de baixo custo. Neste trabalho ficou claro que tanto os ângulos dos moldes, como os pontos onde o material é injetado para dentro do molde são fundamentais em *LPIM*, além da refrigeração e lubrificação do molde.

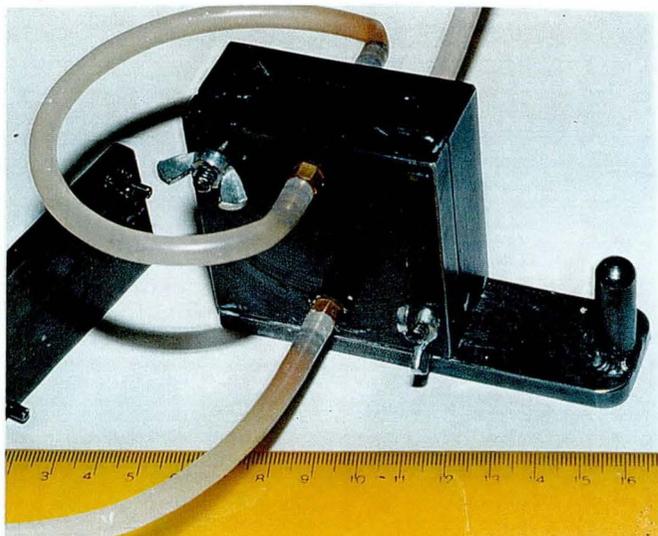


Figura 4.2: *Molde utilizado na injeção de peças espessas em baixa pressão, confeccionado em aço.*

Para ensaios de injeção e extração dos ligantes de peças espessas, foi adquirido um molde simples, que aparece na Fig. 4.2. Outros exemplos de moldes produzidos neste trabalho podem ser encontrados no próximo capítulo e no Apêndice C.

4.3 Moldagem por injeção

Foram feitos vários moldes para a injeção de peças cerâmicas, como guia-fios, sapata-tensora, vai-vem, ilhós, etc, mas para o estudo da decomposição dos ligantes, otimização

de tempos e temperaturas de extração de ligantes, medidas de dureza, etc, foram usadas basicamente duas peças: um paralelepípedo espesso (10 mm de espessura, 63 mm de comprimento e 34 mm de largura), produzido com o molde da Fig. 4.2, e outra peça de menor seção transversal (sapata-tensora) com espessura média em torno de 3 mm. Ambas as peças podem ser vistas na Fig. 4.3.

A sapata-tensora também foi testada com o objetivo de verificar se a composição da mistura de pó cerâmico e ligantes era adequada para a produção de peças com alumina submicrométrica em grande quantidade, além de verificar a dependência dos problemas na extração dos ligantes com a espessura da parede da peça. Também, com o mesmo objetivo, foi injetado um outro tipo de guia-fio complexo, de dimensões maiores, com diferentes espessuras de parede. Os guia-fios produzidos neste trabalho, em alumina submicrométrica, são similares aos importados, sendo muito usados na indústria têxtil.

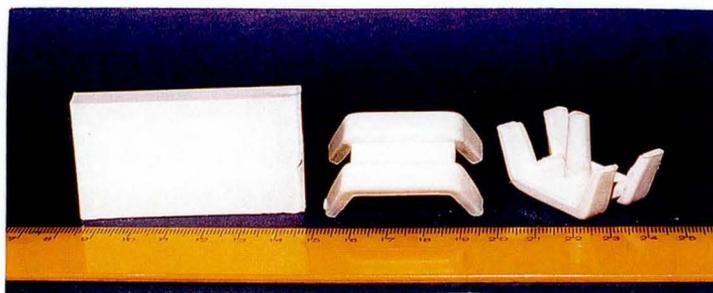


Figura 4.3: Amostras cerâmicas injetadas em baixa pressão, utilizadas nos experimentos relativos ao estudo do processo de extração dos ligantes.

As amostras foram injetadas a 90°C , a uma pressão de 0,4 MPa, aplicada durante aproximadamente 12 s, em moldes metálicos, tal como o que se encontra ilustrado na Fig. 4.2.

A junção das partes do molde frequentemente gera rebarbas nas peças injetadas. Estas rebarbas devem ser removidas antes da queima das peças. Este procedimento evita a necessidade de maiores acabamentos nas peças depois de sinterizadas.

4.4 Técnicas para medir a distribuição de alumina nos corpos cerâmicos a verde

A distribuição homogênea de pó cerâmico na peça a verde é importante para a obtenção de peças íntegras após a sinterização. Para verificar se as peças foram homogeneamente injetadas, a distribuição do pó cerâmico nas peças a verde foi caracterizada por técnicas de absorção de radiação X e γ . Mais especificamente, foi empregada a técnica de radiografia convencional para a observação de eventuais macrodefeitos e, também, medidas de absorção de radiação de diferentes comprimentos de onda proveniente de uma fonte de ^{241}Am , num arranjo experimental desenvolvido especialmente para este trabalho e que será descrito no próximo capítulo.

4.5 Extração dos ligantes

4.5.1 Extração por capilaridade convencional

Para peças com seção transversal estreita (sapatas-tensoras e guia-fios), a extração dos ligantes foi realizada ao ar, em um recipiente contendo um leito de alumina A-1000SG, em que as peças ficam totalmente encobertas, conforme ilustra a Fig. 3.8. A queima procede neste ambiente até a temperatura de 250°C. As peças espessas também tiveram seu ligantes removidos por este processo, mas com outra rampa de aquecimento, muito mais lenta. A definição das rampas de aquecimento baseou-se, em princípio, na análise da literatura e foram a seguir otimizadas neste trabalho, uma vez que não se produzem comercialmente peças espessas com pó cerâmico tão fino por *LPIM*. Os detalhes deste procedimento, bem como as rampas de aquecimento, serão descritos em conjunto com os resultados obtidos, no próximo capítulo.

4.5.2 Extração parcialmente isostática

Não há, segundo a literatura consultada, nenhum método de extração de ligantes rápido e, principalmente, eficiente para ser utilizado com peças espessas e com tamanho de partícula menor que 1 μm . Assim, foi desenvolvido, um novo método de extração

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.

Este método se caracteriza por utilizar ao mesmo tempo pressão externa, vácuo nas regiões intersticiais entre as partículas do leito de pó e capilaridade. Em uma câmara construída para este fim, o corpo a verde é envolvido em pó cerâmico, sob vácuo e compactado pela ação da pressão externa que atua sobre o pó, através de uma membrana polimérica. Este método propicia uma redução substancial no tempo de extração dos ligantes, sem a formação de bolhas e rachaduras indesejáveis.

O método, que foi desenvolvido neste trabalho, 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 [94], pois a pressão externa alta impede o desenvolvimento de bolhas oriundas da decomposição do ligante. Os resultados obtidos com a aplicação deste método para a extração dos ligantes de peças de seção transversal larga, confeccionadas em alumina submicrométrica, serão descritos no próximo capítulo.

4.6 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.

A seguir todas as peças são sinterizadas ao ar, sobre superfície refratária recoberta com uma fina camada de pó de alumina A-1 (da Alcoa), em forno com elementos de aquecimento de MoSi₂ (forno marca Lindberg, modelo LBF-524C), com rampa de temperatura de 1°C/min até 1600°C. A sinterização procede, a esta temperatura, por mais duas horas. Se necessário, após a sinterização, as peças podem ser polidas com pasta diamantada para melhorar o acabamento e diminuir o atrito superficial.

A densidade dos corpos cerâmicos sinterizados foi determinada pelo método de Arquimedes, em uma balança analítica com resolução de 0,1 mg.

4.7 Avaliação do desempenho das peças injetadas

De fevereiro de 1999 a julho de 2001 foram enviadas para a empresa Adler-Guttel aproximadamente 3500 peças de alumina sinterizada, como guia-fios e sapatas-tensoras, para que fossem remetidas às indústrias têxteis com o objetivo de avaliar o seu desempenho em uso, em comparação com as importadas. Os eventuais problemas encontrados durante estes testes nos foram informados e permitiram que se fizessem melhorias no processo de produção destas peças cerâmicas.

4.8 Análise do processo de extração de ligantes

Por se tratar da etapa mais crítica da *LPIM*, os mecanismos responsáveis pela degradação dos ligantes foram estudados em maior detalhe neste trabalho.

Durante a extração dos ligantes, a peça injetada passa por uma complexa seqüência de alterações químicas e físicas. Para acompanhar e procurar entender melhor esse processo, várias ferramentas analíticas foram usadas para obter informações sobre taxas de decomposição, seus mecanismos e os produtos formados.

4.8.1 Análise térmica

A análise termogravimétrica (*TGA*, do inglês *Thermal Gravimetric Analysis*), a análise térmica diferencial (*DTA*, do inglês *Differential Thermal Analysis*) e a análise térmica diferencial de varredura (*DSC*, do inglês *Differential Scanning Calorimetry*), são técnicas usadas freqüentemente em estudos envolvendo a confecção de peças cerâmicas para estudar as características térmicas, a natureza química e a taxa de decomposição dos ligantes com respeito ao tempo e a temperatura [13]. A *DTA* mede a diferença de temperatura entre o material testado e a referência (material termicamente inerte), enquanto ambos estão submetidos a um programa no qual a temperatura é alterada sob condições controladas.

A *DSC* mede o fluxo de calor entre o material testado e o material de referência como uma função da temperatura, de modo que ambos são mantidos à mesma temperatura, que é alterada sob condições controladas. Na *TGA*, a perda ou ganho de massa do material testado é medida como função da temperatura enquanto o material é aquecido ou resfriado. Neste trabalho a *TGA* foi usada para se obter a curva de decomposição e/ou evaporação dos ligantes puros e de misturas dos ligantes com pó de alumina. Já as análises de *DSC* foram realizadas com o intuito de obter o ponto de fusão da mistura dos diversos ligantes.

4.8.2 Análise por espectroscopia no infravermelho

Uma técnica muito utilizada para estudar o mecanismo de decomposição dos ligantes orgânicos é a espectroscopia de absorção no infravermelho (IV) por transformada de Fourier (*FTIR*, do inglês *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*). Uma molécula não é uma estrutura rígida, e os átomos ou grupos de átomos que a formam estão em constante movimento, seja de translação, rotação ou vibração. A energia envolvida no movimento de rotação, por exemplo, é compatível com a energia das radiações IV distante (10 a 400 cm^{-1}). Já os modos de vibração apresentam energias típicas das radiações IV médias (400 a 4000 cm^{-1}). A análise por espectroscopia no IV se baseia, então, na capacidade de certos materiais de absorver determinados comprimentos de onda, de acordo com seus níveis de energia vibracionais e rotacionais. Para que ocorra a absorção do IV, o modo de vibração deve implicar uma variação no momento dipolar e a frequência da radiação incidente deve coincidir com a frequência de oscilação do dipolo. O conjunto de picos de absorção produz um espectro característico dos grupos funcionais presentes e da configuração molecular. Deformações moleculares IV ativas incluem os modos de estiramento (*stretching*) e de deformação angular (*bending*), por exemplo.

Neste trabalho foram feitas medidas de absorção no IV de amostras dispersas em discos de KBr [95]. Também foram obtidos espectros por transmissão de ligantes suportados em substrato de silício, sem alumina, pois esta tem uma banda larga em torno de 1200 - 1300 cm^{-1} que encobre todos os picos nesta faixa de número de onda.

Neste trabalho também foi usada a técnica de medida por refletância difusa, ou *DRIFTS* (do inglês *Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy*), cujo princípio se encontra representado esquematicamente na Fig. 4.4 [95,96].

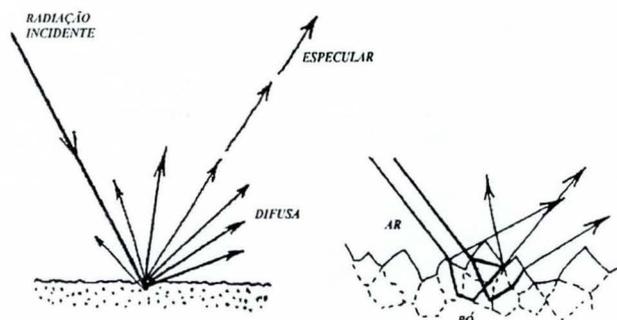


Figura 4.4: Esquema das componentes difusa e especular da refletividade de uma amostra.

Enquanto a componente especular da reflexão se dá em uma superfície lisa, a reflexão difusa ocorre em parte em camadas mais profundas, por meio de reflexão/absorção múltipla dentro do corpo da amostra. O resultado é que, se for possível separar as duas componentes, a radiação espalhada difusamente pode ser convertida em um espectro de absorção. Isto se deve ao fato de que o processo de reflexão/absorção múltipla é influenciado pela resposta óptica da amostra a distintos números de onda, de modo que, a partir da componente difusa da refletância da amostra, é possível reconstituir o espectro de absorção da mesma.

Foram feitas análises por refletância difusa dos ligantes dispersos em pó de alumina, à temperatura ambiente, de amostras recém preparadas e de amostras submetidas a tratamentos térmicos em distintas atmosferas.

Foram feitas análises de cada ligante em separado por meio de refletância difusa de amostras processadas termicamente ao ar, em vácuo e em argônio. Os espectros foram obtidos em um espectrômetro *FTIR* marca Bomem, modelo MB-100.

4.8.3 Medidas de dureza

Neste trabalho as medidas de dureza foram utilizadas de modo complementar aos resultados de espectroscopia IV, de modo a estudar a formação e a natureza de uma casca dura, de coloração marrom, que se forma na superfície dos corpos cerâmicos queimados ao ar, em temperaturas em torno de 250°C.

A técnica de medida de dureza consiste em imprimir uma amostra com uma ponteira de material mais duro. No caso da dureza Vickers (*HV*), a impressão é feita com uma ponteira de diamante com formato piramidal. A dureza é obtida através de uma relação entre a medida das diagonais da marca piramidal formada e a carga utilizada.

A dureza de corpos a verde e parcialmente queimados foi medida com um microdurômetro Shimadzu Type-M, com ponteira Vickers e cargas que variavam de 15 gf a 200 gf, atuando por 15 s.

4.8.4 Microscopia eletrônica de varredura

Foram feitas micrografias e análises elementares semiquantitativas por espectroscopia de fluorescência de raios X por dispersão em energia (*EDS*, sigla inglesa para *Energy Dispersive Spectroscopy*) no microscópio eletrônico de varredura (MEV) JEOL, modelo JSM-5800, do Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS. Estes estudos foram feitos com o objetivo de observar a distribuição do ligante e a aglomeração das partículas de pó durante os estágios de remoção dos ligantes, pré-sinterização e após a sinterização das peças cerâmicas. Medidas de espectroscopia de fluorescência de raios X por dispersão em energia (*EDS*) foram realizadas de modo a obter estimativas semiquantitativas de distribuição de carbono no interior e na borda das peças cerâmicas parcialmente queimadas.

Os resultados obtidos no decorrer deste trabalho, na moldagem por injeção de peças cerâmicas com formas complexas, nos testes de robustez desta técnica, na caracterização dos corpos a verde e no estudo sistemático do processo de extração dos ligantes serão descritos a seguir.

Capítulo 5

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão discutidos os resultados do processo de moldagem por injeção a baixa pressão, incluindo a otimização da formulação da mistura e dos parâmetros empregados para a conformação das peças cerâmicas, além do melhor tipo de molde. Veremos o resultado da sinterização das peças injetadas e sua avaliação feita na indústria. Também serão apresentados os resultados dos procedimentos experimentais empregados na análise e caracterização dos corpos cerâmicos a verde através de medidas de absorção de radiação X e γ e radiografia, análise térmica e microscopia eletrônica de varredura. Serão descritos também os resultados obtidos com o novo sistema de extração de ligantes, desenvolvido por nós, para a retirada dos ligantes de peças espessas, e a otimização da programação de temperatura para extração por leito de pó convencional. Finalmente serão descritos os resultados das análises de espectroscopia de absorção no infravermelho e medidas de dureza feitas em peças parcialmente queimadas e discutido, em detalhes, o mecanismo proposto para a formação da camada superficial de alta dureza nas peças cerâmicas queimadas ao ar.

5.1 Mistura

Os pós cerâmicos utilizados neste trabalho foram as aluminas A-1000SG (99,9%) e APC-2011SG (99,7%) da Alcoa, com diâmetro médio de partícula em torno de $0,4 \mu\text{m}$ e entre 1 e $2 \mu\text{m}$, respectivamente¹.

¹Dados de catálogo.

Uma proporção de ligantes para pó cerâmico que se revelou bastante adequada foi a de 15 % em peso. Posteriormente, foi otimizada neste trabalho uma mistura com proporção em peso de 86% de pó cerâmico e 14% de VO, formado de parafina com aditivos, sem a perda da fluidez. Com esta quantidade de ligantes foram injetadas peças com excelente qualidade e de fácil desmoldagem. Para misturas com outros materiais esta proporção pode variar bastante. O VO consiste de 75% de parafina 125², 10% de cera de polietileno³ ou parafina 190 (microcristalina⁴), 10% de cera de carnaúba⁵ e 5% de ácidos oleico e esteárico⁶. Os ácidos carboxílicos adicionados melhoraram significativamente a molhabilidade e a fluidez da mistura. Estes aditivos são mencionados na literatura, mas não nesta combinação específica e nem nestas proporções. Esta formulação, baseada somente em ceras e ácidos, com baixa viscosidade, foi desenvolvida e otimizada durante este trabalho.

A temperatura de 90°C para a injeção das peças cerâmicas, mencionada no capítulo anterior, foi definida através de análise *DSC*. A análise *DSC* da mistura de ligantes revelou que o ponto de fusão da parafina empregada neste trabalho situa-se em torno de 50°C, como ilustra a Fig. 5.1. Como a quantidade de parafina é muito maior que os outros ligantes, o seu pico de fusão fica claramente definido no *DSC*. A cera de carnaúba funde em torno de 85°C e a cera de polietileno funde um pouco abaixo de 100°C. Os outros constituintes da mistura também fundem abaixo de 100°C, de modo que a escolha da temperatura de 90°C para a injeção das peças cerâmicas se mostrou adequada, uma vez que a mistura um pouco mais viscosa facilita preenchimento do molde de modo homogêneo.

A escolha adequada dos ligantes influencia de maneira complexa a qualidade das peças após a sinterização, principalmente aquelas de grande seção transversal. Para citar apenas

²Fornecido pela empresa Petrobras S.A.. Detalhes a respeito das características típicas das parafinas empregadas neste trabalho podem ser encontrados no Apêndice B.

³Fornecido pela empresa Ipiranga S.A..

⁴Fornecido pela empresa Petrobras S.A..

⁵Fornecido pela Alquímica (Tipo III).

⁶Reagentes analíticos.

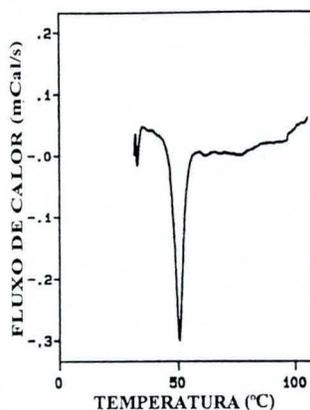


Figura 5.1: Resultado da análise calorimétrica diferencial da mistura de ligantes. Observe, em particular, o pico endotérmico de fusão da parafina, em torno de 50°C.

um exemplo disto, a simples troca de cera de polietileno (B_3+B_4)⁷ por parafina microcristalina resultou em um aumento significativo do número de peças quebradas após a sinterização, apesar do ponto de fusão e da cadeia carbônica em ambas as ceras serem muito parecidos. Ao trocarmos a cera de polietileno por outra cera, com ponto de fusão um pouco maior, o resultado foi muito mais expressivo. De 60 peças injetadas com B_3+B_4 na mistura, quebraram em média 1 ou 2 peças; com parafina microcristalina a perda ficou em torno de 20 peças e com cera de polietileno, com ponto de fusão um pouco maior, foram perdidas 45 peças. É isto que a cera de polietileno representa apenas cerca de 1,4% em massa na composição do ligante, que por sua vez representa cerca de 14% da massa total do corpo a verde.

5.2 Moldes

Os moldes mais práticos e baratos e que apresentaram melhores resultados foram os usinados em latão, ou eletroerodidos com um modelo de grafite, no próprio Instituto de Física, como aqueles mostrados nas Figs. 5.2 e 5.3. Estes moldes também podem ser usinados em alumínio. O Apêndice C ilustra alguns moldes confeccionados durante este

⁷Código interno da empresa Ipiranga S.A..

trabalho, bem como diversas peças cerâmicas produzidas no nosso laboratório.

Foi necessário empregar refrigeração e lubrificação para desmoldagem das peças, sendo que dentre os lubrificantes testados o que se revelou mais adequado foi o óleo de silicone. Uma vez injetadas, as amostras foram removidas com facilidade, com pouca lubrificação, desde que os moldes fossem refrigerados.



Figura 5.2: Guia-fio complexo, em diferentes estágios de produção, e o respectivo molde em latão empregado para sua injeção.



Figura 5.3: Molde da sapata-tensora, em Zamak.

A literatura sugere o uso de materiais sintéticos nos moldes usados em LPIM. Se utilizarmos materiais sintéticos, como a resina epóxi (Araldite⁸), por exemplo, o molde deve necessariamente ser refrigerado, pois este pode deformar-se, mesmo quando a resina é misturada a pó de alumínio, para dissipar melhor o calor. A resina também deve ser bem

⁸Ciba-Geigy.

misturada ao pó de alumínio e seu catalisador, pois freqüentemente ocorre a formação de bolhas, provocando a ancoragem da peça na superfície do molde e sua conseqüente quebra na desmoldagem. Também foi utilizado acrílico na confecção de moldes, e os cuidados necessários são os mesmos no que se refere à refrigeração. Os materiais poliméricos não conduzem bem o calor e, em conseqüência disto, o molde demora muito para resfriar.

Também são adequados os moldes fundidos em alumínio ou Zamak (Fig. 5.3). Estes precisam ser fundidos e injetados em moldes com o devido cuidado, pois apresentam retração e formação de bolhas. O molde de Zamak empregado neste trabalho foi produzido por uma empresa local especializada na confecção de moldes para a indústria de calçados.

A Fig. 5.2 mostra também um tipo de guia-fio complexo, em três estágios distintos de produção, a verde, parcialmente queimado e sinterizado, respectivamente. Este guia-fio apresentou muitos problemas tanto na injeção como na remoção dos ligantes, por ser uma peça intrincada e com algumas seções finas e outras espessas. O desenvolvimento de um molde adequado (ver figura), confeccionado no IF, e de uma rampa de queima lenta em baixa temperatura (170°C), foram cruciais para a obtenção desta peça íntegra, que agora é produzida em grande quantidade, com excelente reprodutibilidade, como será discutido a seguir (ver também o Apêndice C).

5.3 Moldagem por injeção

A Fig. 5.4 mostra guia-fios e sapatas-tensoras, a verde e sinterizados, produzidos por moldagem por injeção. Esta figura evidencia o encolhimento, em torno de 18 %, das peças e sua conseqüente densificação, durante a sinterização.

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. O desenvolvimento de uma mistura adequada para a injetora MIGL-33, a definição de parâmetros como tempo de mistura e de injeção, deaeração, pressão, temperatura, refrigeração, lubrificação dos moldes, bem como o desenvolvimento dos próprios moldes, que foram em sua maioria produzidos na oficina do

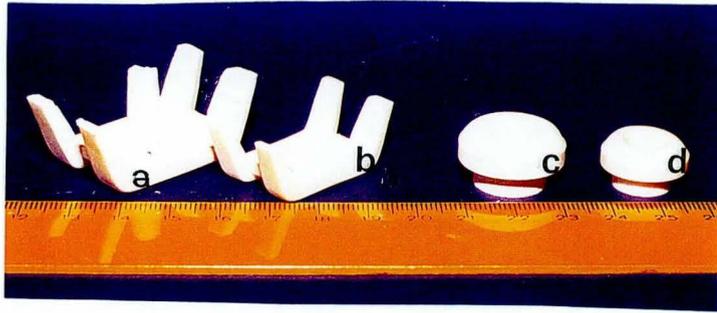


Figura 5.4: Amostras a verde e sinterizadas produzidas por moldagem por injeção. (a) Sapata-tensora a verde, (b) sapata-tensora sinterizada, (c) guia-fio a verde e (d) guia-fio sinterizado.

Instituto de Física da UFRGS, permitiram que obtivéssemos peças com excelente qualidade, em grande quantidade, adequadas para a comercialização, como as que aparecem na Fig. 5.5.



Figura 5.5: Guia-fios e sapatas-tensoras produzidas na injetora MIGL-33 em grande quantidade.

5.4 Sinterização e medidas de densidade

A densidade final das peças injetadas por *LPIM* e sinterizadas a 1600°C , ficou entre $3,83$ e $3,93$ g/cm^3 , isto é, 96 a 98,5% da densidade teórica da alumina pura. Estes resultados atestam que as peças estão bem sinterizadas. Além disso, estes valores de densidade se encontram acima dos valores normalmente encontrados em peças comerciais

de alumina. A boa sinterização das peças de alumina submicrométrica produzidas neste trabalho refletiu-se, mais tarde, no excelente desempenho que estas peças demonstraram em testes, em condições reais de trabalho, na indústria.

A micrografia exibida na Fig. 5.6 mostra uma superfície de fratura de uma peça cerâmica que foi injetada a baixas pressões, teve seu ligante removido por capilaridade e foi sinterizada ao ar em 1600°C/2h. Pode-se perceber que houve coalescência entre as partículas de alumina e que estas cresceram, suprimindo quase toda a porosidade inicial.

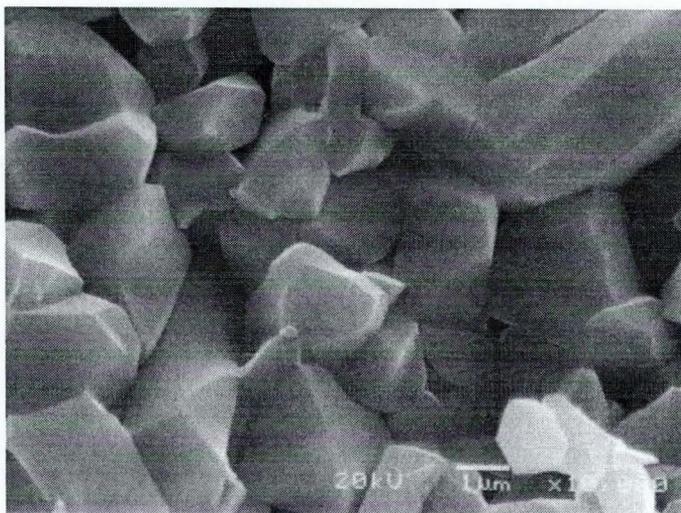


Figura 5.6: Superfície de fratura de uma peça cerâmica injetada a baixas pressões e sinterizada a 1600°C, por duas horas.

5.5 Avaliação na indústria

A qualidade das peças e a robustez do processo de moldagem por injeção, permitiu a inserção das peças produzidas em nosso laboratório no mercado nacional, em substituição a peças importadas (Fig. 5.5). Este processo se deu por meio da colaboração desenvolvida com a empresa Adler-Guttel, de São Leopoldo. Atualmente, as peças produzidas em nosso laboratório estão sendo usadas em diversas empresas espalhadas em todo o território nacional, substituindo com sucesso peças que eram anteriormente importadas a um custo superior.

Das 3500 peças enviadas à empresa, no prazo de 2 anos e meio, nenhuma retornou

por algum defeito que impedisse o seu uso. A única recomendação recebida foi no sentido de procurar arredondar os cantos vivos presentes em algumas peças, para que o fio têxtil não fosse danificado. No geral, as peças produzidas neste trabalho se assemelham às peças importadas de boa qualidade na sua durabilidade em uso. A contínua ampliação da demanda por estas peças demonstra o excelente resultado obtido neste trabalho na produção de peças cerâmicas de alumina submicrométrica por *LPIM*.

O grande número de peças produzidas ao longo deste trabalho permitiu que se iniciasse um estudo minucioso da viabilidade econômica da produção, no Brasil, de peças complexas de alumina submicrométrica. Este estudo terá continuidade com a análise do mercado nacional e da atual dependência de nosso parque industrial da importação deste tipo de peça de países como Estados Unidos, Alemanha e China.

5.6 Distribuição de alumina nos corpos cerâmicos a verde

O problema da distribuição de pó cerâmico nas peças a verde é muito importante, pois se as peças apresentarem defeitos na injeção, mesmo um processo de extração de ligantes muito controlado não impedirá o aparecimento de defeitos após a sinterização. Ligantes inadequados e pressões de injeção muito elevadas podem gerar vazios ou migração de pó cerâmico em *LPIM*, criando problemas na extração, como bolhas, rachaduras e delaminação, por exemplo.

A técnica de raios X é muito usada para a caracterização de materiais. Em moldagem por injeção tem-se usado radiografias de raios X como uma técnica de análise qualitativa para verificar a presença de vazios em peças injetadas [63,65]. Com a mesma finalidade tem sido empregadas técnicas de ressonância magnética nuclear [8–11]. Recentemente, tem-se utilizado a tomografia de raios X em 3D [97–99] para verificar a falta de homogeneidade nas peças injetadas.

As radiografias feitas em peças a verde mostraram, de maneira qualitativa, a presença de vazios em algumas peças injetadas. Estes vazios se devem a pressões e tempos de injeção inadequados. A Fig. 5.7 ilustra algumas radiografias feitas com corpos cerâmicos a verde,

como injetados. A peça número 1 da Fig. 5.7 está praticamente livre de macrodefeitos. O mesmo não acontece com as outras, que foram produzidas em pressões mais elevadas e/ou tempos de injeção curtos. Nestes casos, o fluxo turbulento do material injetado para dentro do molde acaba levando à formação de vazios. Uma vez encontrados os parâmetros adequados para a injeção, este tipo de defeito deixou de ocorrer.

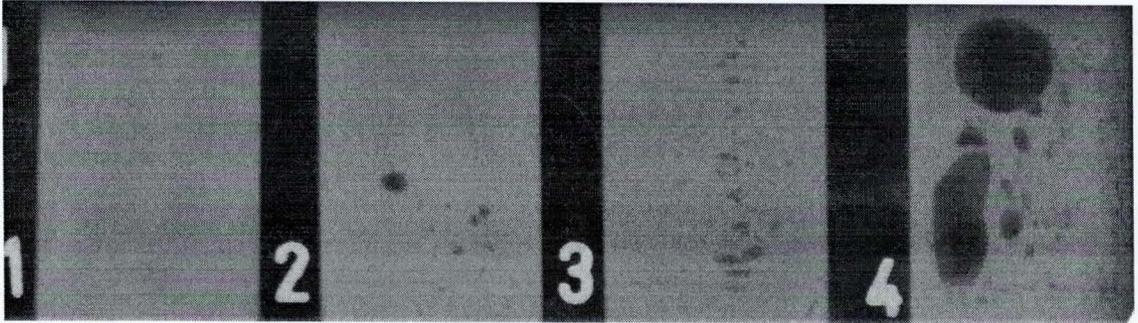


Figura 5.7: Radiografias de peças a verde (34 x 63 x 10 mm) com macrodefeitos, obtidas em um equipamento convencional para radiografia médica.

Neste trabalho desenvolveu-se um método quantitativo de análise da distribuição de pó cerâmico, por absorção de radiação X e γ de diferentes energias, em corpos a verde produzidos por moldagem por injeção. Com a utilização deste método, foi possível verificar em que medida os defeitos observados em peças cerâmicas sinterizadas poderiam ser rastreados até sua origem em uma eventual segregação do pó cerâmico durante a injeção.

Este método parte do princípio de que um feixe fino de fótons monoenergéticos, com intensidade I_0 , ao atravessar uma camada de material com espessura x e densidade ρ , emerge com uma intensidade I dada por [100, 101]

$$\frac{I}{I_0} = e^{[-(\frac{\mu}{\rho})\rho x]} \quad (5.1)$$

onde μ/ρ é o coeficiente de atenuação de massa do material. O valor de μ/ρ depende da energia do fóton incidente e do material que constitui o alvo, e está relacionado com a seção de choque total por átomo, σ_{tot} , de acordo com

$$\frac{\mu}{\rho} = \frac{\sigma_{tot}}{uA} \quad (5.2)$$

Na equação (5.2), $u = 1,66053873(13) \times 10^{-27}$ kg é a unidade de massa atômica (1/12

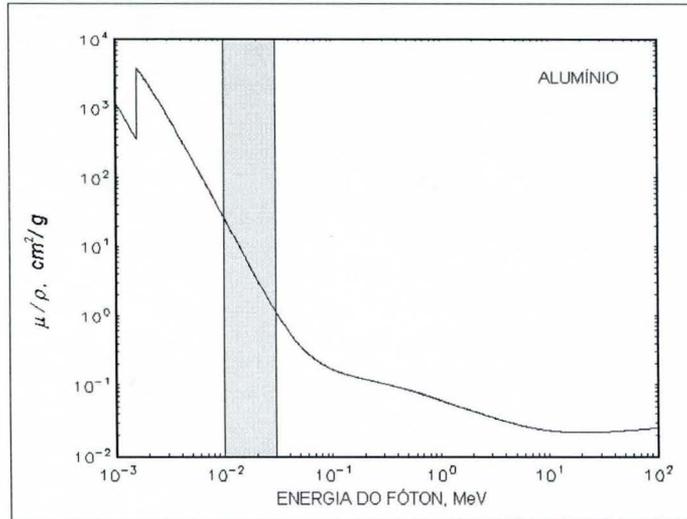


Figura 5.8: Dependência com a energia do coeficiente de atenuação em massa do alumínio. A faixa hachurada representa o intervalo de energia relevante para o método de análise desenvolvido neste trabalho.

da massa do átomo de ^{12}C) e A é a massa atômica do elemento alvo [100]. A seção transversal total pode ser escrita como a soma de diversas contribuições individuais,

$$\sigma_{tot} = \sigma_{ef} + \sigma_{co} + \sigma_{inco} + \sigma_{pares} + \sigma_{trip} + \sigma_{fn} \quad (5.3)$$

onde σ_{ef} é a seção de choque fotoelétrica, σ_{co} e σ_{inco} são as seções de choque de espalhamento coerente (Rayleigh) e incoerente (Compton), σ_{pares} e σ_{trip} são as seções de choque de formação de pares elétron-pósitron (e^- , e^+) e de produção de tripletos ($2e^-$, e^+) e σ_{fn} é a seção de choque fotonuclear.

A Fig. 5.8 ilustra a dependência com a energia do coeficiente de atenuação em massa do alumínio, que é o elemento presente nos corpos a verde que mais absorve a radiação no intervalo de energia de interesse para este trabalho.

O coeficiente de atenuação de massa μ/ρ de misturas e compostos (assumidamente homogêneos) é dado por uma simples equação aditiva:

$$\frac{\mu}{\rho} = \sum_i w_i \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_i \quad (5.4)$$

onde w_i é a fração em peso do i -ésimo constituinte presente na mistura. Em uma mistura aditiva de dois componentes (no caso Al_2O_3 , índice 1, e ligante orgânico, índice 2, Fig. 5.9) a densidade ρ pode ser expressa através de:

$$\rho = \frac{\rho_1 \rho_2}{w_1 \rho_2 + w_2 \rho_1} \tag{5.5}$$

Substituindo (5.4) e (5.5) em (5.1) e desenvolvendo, obtém-se:

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\left[w_1 \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_1 + w_2 \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_2\right] \frac{\rho_1 \rho_2 x}{w_1 \rho_2 + w_2 \rho_1}} \tag{5.6}$$

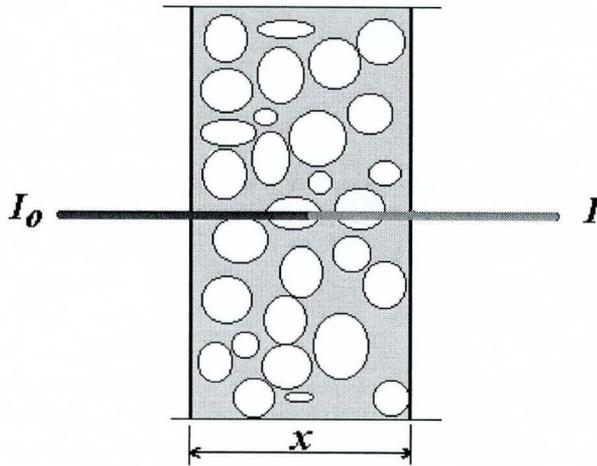


Figura 5.9: Representação esquemática da interação do feixe de radiação com a amostra cerâmica. Cinza: matriz de ligantes orgânicos, branco: partículas de alumina. A fração da radiação incidente que é espalhada (coerente e incoerentemente) pela amostra é insignificante em comparação com a fração absorvida pela mesma.

Para uma seção transversal uniforme ao longo da extensão da amostra, a fração em volume ν_i do i -ésimo componente da mistura, dada por:

$$\nu_i = \frac{V_i}{\sum_i V_i} = \frac{x_i}{\sum_i x_i} = \frac{x_i}{x} \tag{5.7}$$

é proporcional à espessura equivalente do i -ésimo componente da amostra, x_i , uma vez que a seção transversal do feixe é constante ao longo da amostra. O somatório $\sum_i x_i = x$,

corresponde à espessura total da amostra (Fig. 5.9).

A fração em volume ν_1 pode ser escrita em termos das frações em massa e das densidades dos componentes da mistura de ligante e pó cerâmico,

$$\nu_1 = \frac{w_1 \rho_2}{w_1 \rho_2 + w_2 \rho_1} \quad (5.8)$$

Da mesma forma, obtém-se uma expressão similar para ν_2 . Das equações (5.6), (5.7) e (5.8), considerando a absorção pela amostra de radiação de distintas energias E_A e E_B , obtém-se o seguinte sistema de equações:

$$\alpha_1(E_A) x_1 + \alpha_2(E_A) x_2 = -\ln \left[\frac{I(E_A)}{I_0(E_A)} \right] \quad (5.9)$$

$$\alpha_1(E_B) x_1 + \alpha_2(E_B) x_2 = -\ln \left[\frac{I(E_B)}{I_0(E_B)} \right] \quad (5.10)$$

onde $\alpha_i = (\mu/\rho)_i \rho_i$ é o coeficiente de atenuação linear do i -ésimo componente da mistura. A solução deste sistema de equações fornece os valores para a espessura equivalente do i -ésimo componente, x_i . A partir destes, e da expressão (5.7), obtém-se a fração em volume de cada componente da mistura e, desta, a fração em massa dos mesmos. A análise pode ser realizada com um número maior de energias E_i , o que leva a um sistema de equações sobredeterminado, aumentando assim o robustez do método (ver Apêndice D, ao final da Tese).

Com o objetivo de verificar se o aparecimento de rachaduras durante o processo de extração dos ligantes de peças espessas poderia ser resultado de problemas com a injeção, utilizou-se este método de absorção de radiação para verificar se a alumina estava bem distribuída ao longo dos corpos cerâmicos a verde [102]. O procedimento de análise desenvolvido neste trabalho é descrito a seguir.

A distribuição do material cerâmico em uma peça a verde é obtida através da medida da absorção relativa de diferentes picos de uma fonte de ^{241}Am (Fig. 5.10), através de seções finas de um corpo injetado a baixa pressão. Esta medida, feita em distintas posições,

permite traçar o perfil de densidade relativa ao longo de diferentes eixos da amostra.

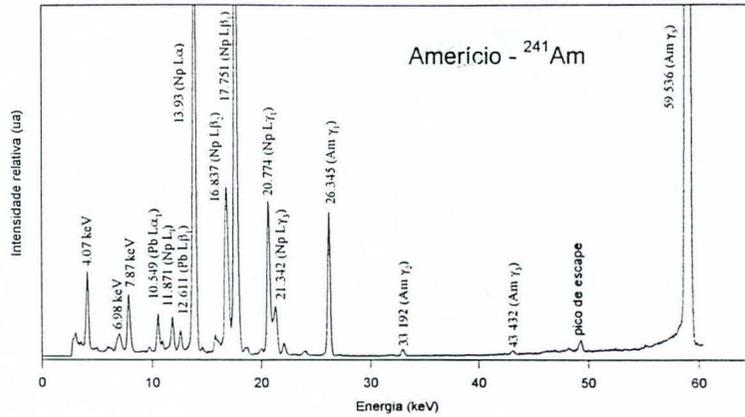


Figura 5.10: Espectro de emissão da fonte de amerício, mostrando os principais picos de radiação γ e raios X característicos.

Os corpos-de-prova retangulares, de 34 x 63 x 10 mm, foram injetados a baixa pressão, a partir da mistura de alumina A-1000SG e ligantes orgânicos descrita anteriormente. Desta peça foram retiradas 5 amostras, como ilustra a Fig. 5.11.

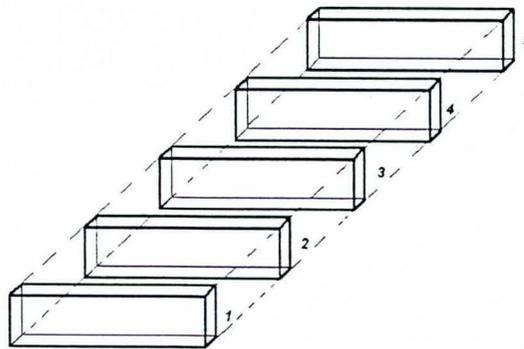


Figura 5.11: A amostra injetada (34 x 63 x 10 mm) é fatiada em 5 partes, cada qual com uma espessura típica de 3 mm.

Cada fatia, com cerca de 3 mm de espessura, foi preparada de modo a ficar com as faces planas e paralelas. Estas fatias foram colocadas em um suporte de acordo com o

esquema representado na Fig. 5.12.

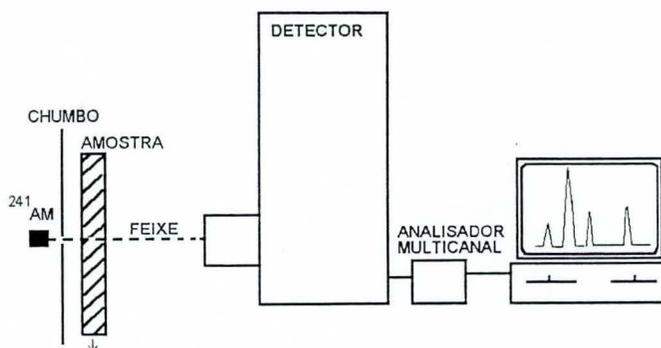


Figura 5.12: *Esquema do equipamento utilizado nas medidas de absorção de radiação pelos corpos a verde. A lâmina de chumbo define a posição na amostra que está sendo analisada.*

A amostra fica em uma determinada posição pelo tempo de 1000 segundos, quando então é deslocada em cerca de 2 mm e inicia-se uma nova aquisição de dados. Este procedimento é repetido até varrer toda a amostra. A radiação proveniente da fonte de ^{241}Am atravessa a amostra e atinge o detector de Ge intrínstico, que gera um pulso de tensão proporcional à energia do fóton incidente. Este sinal analógico é amplificado e discriminado em um analisador multicanal. O resultado final é um espectro de contagem *versus* energia do fóton, similar ao espectro da fonte de amerício da Fig. 5.10, mas com os picos atenuados pela absorção na amostra.

A Fig. 5.13 mostra a atenuação da radiação emitida pela fonte de ^{241}Am ao atravessar uma típica amostra de cerâmica a verde. A linha pontilhada representa os picos da fonte de amerício e a linha contínua, os mesmos picos após atenuação pela amostra. Esta atenuação varia com a espessura da amostra de acordo com a expressão (5.1).

Foram escolhidos 3 picos da fonte de ^{241}Am para a realização das medidas, por serem bem definidos no espectro de emissão da fonte e por serem razoavelmente atenuados ao atravessarem as amostras cerâmicas. São eles o pico 13,93 keV ($\text{NpL}\alpha$), 17,75 ($\text{Np L}\beta_1$) e (26,35 $\text{Am } \gamma_1$). Os dois primeiros correspondem à picos de fluorescência de raios X do Np resultante da desintegração radioativa do ^{241}Am .

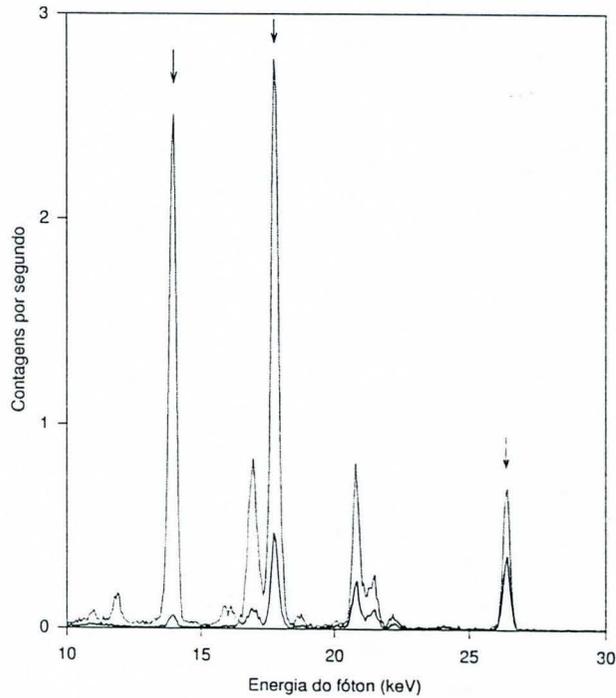


Figura 5.13: Atenuação, por absorção na amostra cerâmica, da radiação emitida por uma fonte de ^{241}Am . A linha pontilhada representa os picos da fonte de ^{241}Am ; a linha contínua representa os mesmos picos após inserção de uma amostra cerâmica com 3 mm de espessura, entre a fonte radioativa e o detector. As setas indicam os picos da fonte radioativa utilizados para o cálculo da distribuição de alumina nos corpos-de-prova.

A tabela 5.1 mostra a dependência com a energia do coeficiente de atenuação em massa dos componentes da peça cerâmica a verde, tal como determinado experimentalmente usando o mesmo equipamento utilizado nas medidas de absorção de radiação pelas amostras de cerâmica a verde. O coeficiente de atenuação linear da mistura de ligante foi obtido a partir de medidas de absorção de radiação efetuadas com um cilindro confeccionado com a mistura de ligantes, de espessura conhecida. O coeficiente de atenuação em massa da alumina foi determinado a partir de medidas feitas com uma peça de alumina sinterizada.

Tabela 5.1: *Dependência com a energia do coeficiente de atenuação em massa dos componentes da peça cerâmica a verde.*

Energia (keV)	13,93	17,75	26,35
μ/ρ do ligante(cm^2/g)	0,885	0,545	0,263
μ/ρ da alumina(cm^2/g)	6,168	3,055	1,102

Este método foi aplicado na determinação da concentração de alumina e ligante orgânico em corpos a verde, com uma incerteza estimada na ordem de 1% em peso. Um resultado típico da aplicação deste procedimento de análise encontra-se representado na Fig. 5.14. Foram feitas análises de várias amostras e, no geral, não foi observada uma diferença significativa na proporção de Al_2O_3 nas diferentes fatias cortadas ao longo do eixo de injeção das peças cerâmicas a verde.

O resultado quantitativo obtido nas análises por absorção de radiação coincide, dentro da incerteza experimental, com a quantidade de Al_2O_3 presente nas fatias dos corpos a verde, como verificado pela perda de massa das mesmas após calcinação a 600°C .

Este método também permite avaliar se a amostra apresenta rachaduras ou vazios ocultos. Observar, em particular, o pico pronunciado ilustrado na Fig. 5.15, resultante da não-homogeneidade de uma amostra, acima de 20 mm.

Os resultados obtidos sugerem que a não-homogeneidade na distribuição da alumina nos corpos a verde está restrita a um intervalo de variação de $\pm 1\%$ em torno da média, ou seja, próximo do limite de resolução da técnica que desenvolvemos⁹. Esta

⁹Se considerarmos a incerteza na determinação dos coeficientes de atenuação em massa dos compo-

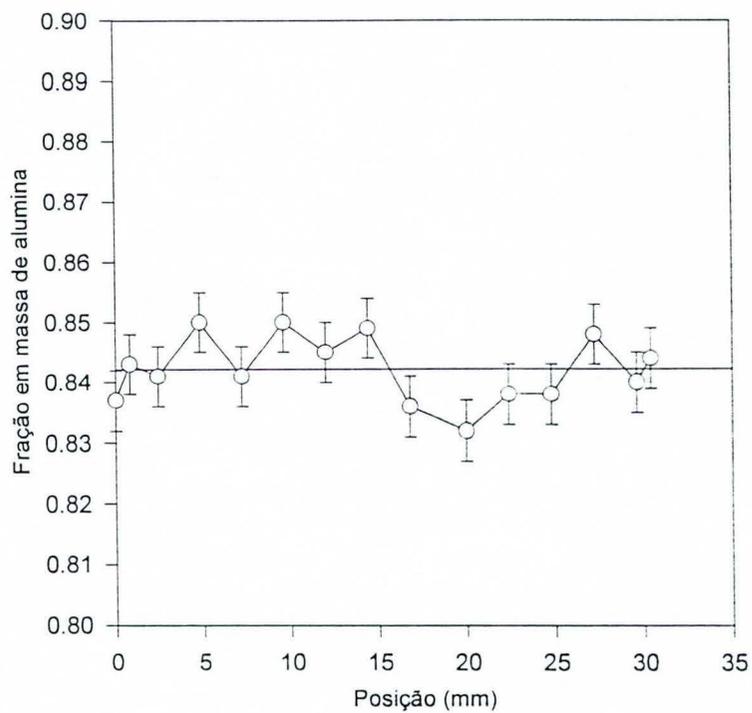


Figura 5.14: Fração em massa de alumina em uma amostra injetada típica (a verde) ao longo da seção longitudinal da fatia central. A linha reta representa o conteúdo médio de alumina presente na amostra. Os pontos indicam a distribuição de alumina na peça. A linha contínua unindo os pontos é um guia para os olhos.

não-homogeneidade, portanto não é grande o suficiente para justificar o aparecimento de grandes rachaduras no processo de queima.

A partir do conjunto de resultados obtidos pela aplicação desta técnica pode-se concluir que as rachaduras que surgem no processo de queima, não são resultantes da má distribuição do pó cerâmico nos corpos a verde, de modo que este problema não pode ser atribuído a eventuais problemas de injeção. A origem dos defeitos apresentados pelas peças cerâmicas após a sinterização está, portanto, vinculada a problemas na etapa de extração dos ligantes e, em menor grau, na pré-sinterização e na sinterização das peças. Como se verá a seguir, o estudo detalhado do processo de extração dos ligantes conduzido neste trabalho permitiu, finalmente, a obtenção de peças cerâmicas bem sinterizadas e livres de defeitos.

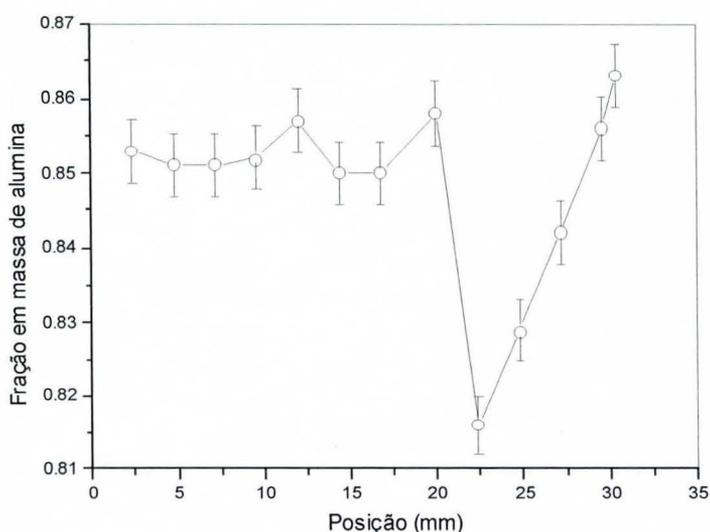


Figura 5.15: *Fração em massa de alumina em uma amostra injetada (a verde) - fatia central. Os pontos indicam a distribuição de alumina na peça. A linha unindo os pontos é apenas um guia para os olhos.*

centes da peça cerâmica a verde, a incerteza na fração em massa de alumina presente nas amostras pode chegar a cerca de 2 % em valores absolutos.

5.7 A extração dos ligantes

5.7.1 Análise térmica

Com o objetivo de obter subsídios para a otimização da programação de temperatura dos fornos para a extração dos ligantes, foram feitas análises termogravimétricas (TGA) de amostras contendo alumina e ligantes.

No TGA da mistura de ligantes com alumina pode-se observar que a perda de massa se dá principalmente entre 170°C e 250°C, prosseguindo lentamente acima desta temperatura, até cerca de 500°C (Fig. 5.16), quando praticamente todo o ligante já foi extraído. Estas observações contribuíram para a escolha do patamar de 170°C na programação de temperatura para a remoção dos ligantes, no processo de fluxo capilar convencional, como se verá a seguir.

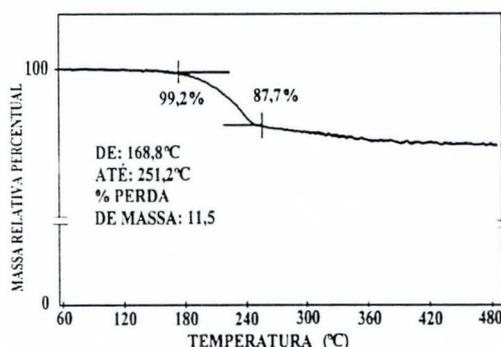


Figura 5.16: Análise termogravimétrica de alumina com 15% de ligantes. Amostra queimada ao ar, com uma taxa de aquecimento de 10°C/minuto.

No TGA da mistura de ligantes, sem Al_2O_3 , pode-se observar que a perda de massa ocorre basicamente na mesma faixa de temperatura e não varia muito com a atmosfera (Fig. 5.17 e 5.18). Somente em temperaturas mais elevadas ocorre uma pequena alteração na taxa de perda de massa, que depende da atmosfera a que a amostra está submetida. De acordo com os nossos resultados, que serão discutidos posteriormente, esta diferença se deve à degradação oxidativa dos ligantes na superfície da amostra, que aumenta a taxa de perda de massa acima de 250°C, quando comparada à queima em atmosfera de N_2 .

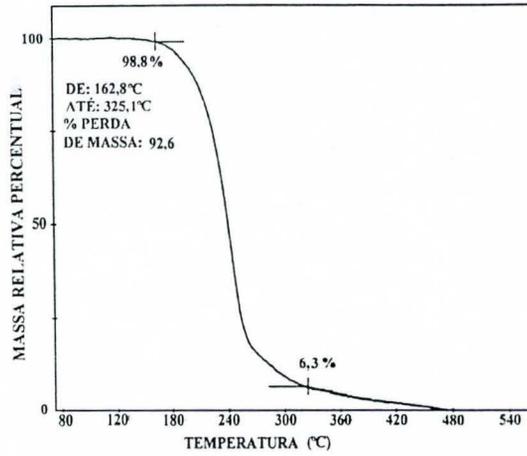


Figura 5.17: *Análise termogravimétrica de uma amostra de ligantes ao ar, sem alumina. Taxa de aquecimento de 10°C/minuto.*

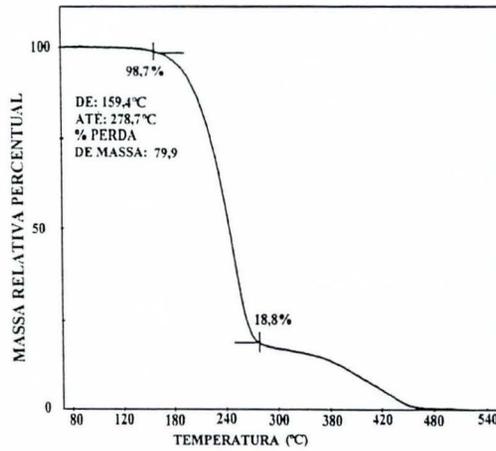


Figura 5.18: *Análise termogravimétrica de uma amostra de ligantes em atmosfera de nitrogênio, sem alumina. Taxa de aquecimento de 10°C/minuto.*

5.7.2 Métodos empregados para a extração dos ligantes

A etapa mais crítica do processo de fabricação de peças cerâmicas em geral, e especialmente na moldagem por injeção, consiste no processo de extração dos ligantes. Nesta seção serão descritos os procedimentos empregados para a extração dos ligantes de corpos a verde, incluindo a extração por fluxo capilar convencional e o método de extração parcialmente isostático desenvolvido neste trabalho. Além destes, foram testados outros métodos, inclusive a remoção dos ligantes por solvente e por CO₂ supercrítico, mas não foram obtidos resultados satisfatórios.

5.7.2.1 Fluxo capilar convencional

O processo de remoção de ligantes por capilaridade geralmente utiliza um leito de pó mais fino do que o utilizado na peça para promover a extração dos ligantes. Como o pó utilizado neste trabalho na injeção de peças cerâmicas é extremamente fino (0,4 μm), existe a dificuldade em se encontrar um pó inerte mais fino do que este e que seja economicamente viável. Com peças feitas de pó submicrométrico, o tempo necessário para a completa extração dos ligantes se torna maior, pois os interstícios e canais são muito estreitos. Nossos resultados, no entanto, demonstram que a taxa de remoção dos ligantes de peças imersas em pó de alumina de mesma granulometria que aquele empregado na mistura para a injeção é maior do que aquela observada em corpos queimados ao ar. Este resultado chama a atenção para as simplificações implícitas no modelo desenvolvido por German [4] (equação 3.2), que não leva em consideração, por exemplo, o estado de agregação das partículas cerâmicas nos corpos a verde e no leito de pó. Basicamente os mesmos resultados foram reportados em um trabalho de Wright e Evans [66].

Apesar de crítico, o processo de extração dos ligantes é facilitado quando pretende-se extrair os ligantes de um corpo com seção transversal estreita, como a sapata-tensora e os guia-fios mais simples ilustrada na Fig. 5.4. A extração dos ligantes das sapatas-tensoras foi realizada em fluxo capilar em leito de A-1000SG até 250°C e ao ar até 1000°C em um tempo total de aproximadamente 3 dias (programação de temperatura (a), Fig. 5.19). A densidade final das peças ficou em torno de $3,93 \pm 0,02 \text{ g/cm}^3$, isto é, cerca de 99 % da

densidade teórica. Este resultado é muito bom quando comparado às peças de alumina comerciais, que não chegam a 93% da densidade teórica.

A Fig. 5.20 mostra peças que foram injetadas com uma mistura ligante mais simples, apenas parafina e ácido oleico, sendo que o ligante foi removido com as peças imersas em leito de pó convencional durante 3 dias, até 250°C, após o que a queima foi realizada ao ar, até 500°C. Pode-se observar a formação de grandes bolhas e defeitos nas peças, mesmo com um tempo de extração dos ligantes razoavelmente longo.

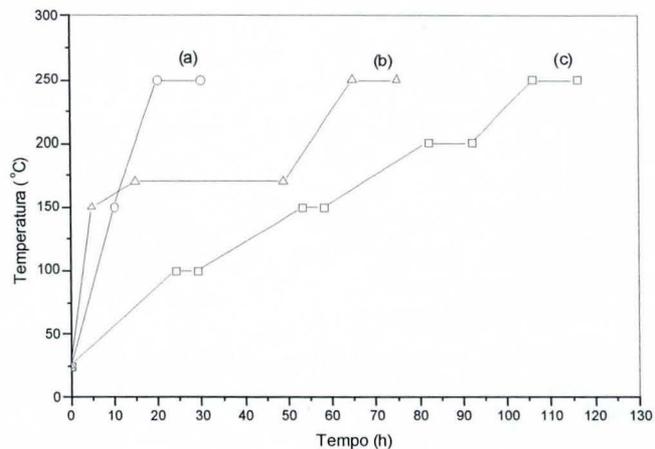


Figura 5.19: *Rampas e patamares usados na extração dos ligantes em leito de pó convencional ao ar.*

Para contornar este tipo de problema é que foi feito um VO mais elaborado, com vários componentes, como descrito anteriormente. Uma mistura de ligantes com vários componentes facilita o processo de extração, pois cada componente apresenta uma taxa máxima de degradação em temperaturas distintas. Algumas programações de temperatura dos fornos, testadas por nós para a extração dos ligantes, podem ser vistas na Fig. 5.19. Em todos os ensaios, a queima é feita até 250°C, em leito de pó. De 250°C a 1000°C a queima foi realizado ao ar, com taxa de aquecimento de 2°C/min.

Nas peças injetadas com a mistura de ligantes completa, descrita no capítulo anterior, com seção transversal mais larga e queimadas ao ar na rampa lenta (c), não apareceram



Figura 5.20: Peças obtidas por moldagem por injeção e extração dos ligantes, em leito de pó, em 3 dias até 250° C e após queimadas a 500° C.

bolhas como aquelas vistas na Fig 5.20, onde as peças foram preparadas com ligante simples (parafina e ácido oleico), mas apareceram veios na superfície, que se propagam para o interior da amostra. Estes veios, que aparecem em peças espessas, demonstram que existem caminhos preferenciais para a evaporação dos ligantes. Por estes caminhos o ar pode penetrar para o interior das peças, e onde isso acontece também ocorre a formação de uma película escura, como na superfície das peças. Isto pode ser visto na Fig. 5.21, que mostra como a camada superficial escura que se forma é muito fina. Dos veios formados nesta etapa de extração dos ligantes surgiram rachaduras maiores durante a sinterização.

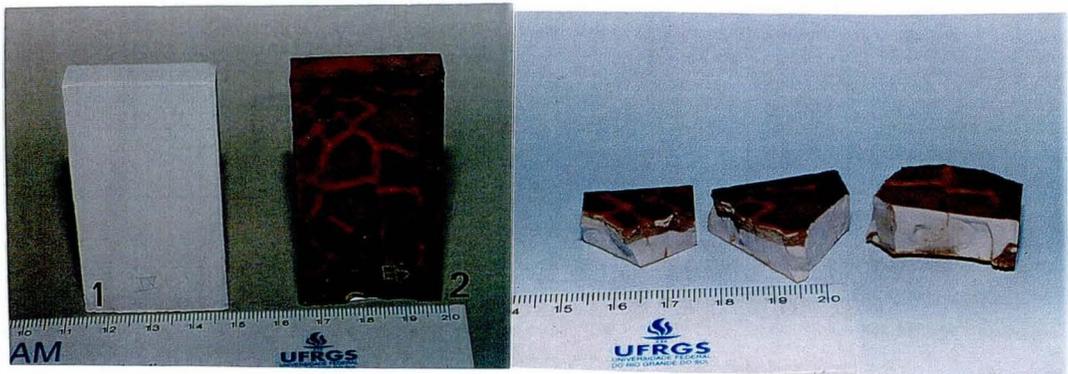


Figura 5.21: (1) Peça a verde e (2) peça queimada ao ar em 200° C. À direita (2) aparece mesma peça partida.

Segundo Bandyopadhyay [103–107], o ligante de peças com seção transversal larga deve ser removido com rampas de aquecimento de 1°C/hora, o que torna o processo muito lento para peças feitas com pó de diâmetro entre 1 e 10 μm . Para partículas

submicrométricas, como no nosso caso, o processo de extração de ligantes seria ainda mais demorado, aumentando em muito os custos de produção.

A partir de resultados do *TGA* e da análise da literatura [108], algumas amostras espessas foram queimadas em leito de pó a 170°C, em um patamar de 34 horas e, após, a 250°C e ao ar até 1000°C. A programação da temperatura do forno correspondente a este processo encontra-se representada na Fig. 5.19(b). As peças assim processadas não apresentaram rachaduras ou rechupes. Esta rampa revelou-se excelente e, procedendo desta forma, as peças com seção transversal larga não apresentaram rachaduras após a sinterização.

Na extração dos ligantes ao ar, a quebra de cadeias longas e a evaporação dos produtos é mais rápida, mas apresenta o inconveniente de formar uma casca escura, dura e possivelmente impermeável à saída do ligante, na superfície das peças. A aparência marrom na superfície sugere que o VO presente nesta região foi submetido a grandes níveis de degradação e queima incompleta, quando comparado ao meio da peça [109].

Esta casca dura se mostrou um problema para a produção de peças espessas, pois ela dificulta a extração dos ligantes e promove a retenção dos gases e vapores no interior da peça, aumentando a pressão interna e promovendo a formação de bolhas e outros defeitos. A contração diferencial da superfície enrijecida das peças é outro fator negativo, pois promove o aparecimento de rachaduras que não voltam a fechar durante a sinterização. Estes problemas são menos pronunciados no caso de peças de seção transversal estreita. Na verdade, a formação desta casca dura mostrou ser vantajosa no caso das sapatas e guia-fios, uma vez que ela permite o manuseio das peças sem que elas se quebrem.

Durante este trabalho observou-se que, para as peças espessas, pode-se remover o ligante a uma taxa mais lenta, abaixo da temperatura na qual se forma a casca, impedindo assim a sua formação. Desta forma, as peças queimadas ao ar, a 170°C/ 34 horas, não exibiram a película dura na superfície pois, na temperatura em que esta começa a se formar (em torno de 200°C), a quantidade de ligante restante na amostra, após o longo patamar em 170°C, é muito pequena. Esta película dura não se forma na ausência de oxigênio, como ficou comprovado em experimentos conduzidos neste trabalho de queima

de amostras em atmosfera inerte (argônio) e em vácuo [110].

A natureza desta película dura e escura, que se forma na superfície das peças durante o processo de extração em atmosfera oxidante, foi estudada em detalhe por meio de análise por absorção no IV e medidas de dureza, como será descrito adiante nesta Tese.

Em peças mais espessas, a densidade das peças injetadas, após a sinterização, ficou um pouco menor, entre 96 e 98% da densidade teórica. Ainda assim, estes valores são bem superiores ao de peças de alumina comercial.

5.7.2.2 Sistema de extração parcialmente isostático

Com o intuito de reduzir significativamente o tempo necessário para a extração dos ligantes de peças injetadas de alumina submicrométrica e, ainda assim, obter peças sinterizadas livres de defeitos, procedemos ao desenvolvimento, neste trabalho, de um novo método de extração parcialmente isostático.

O princípio básico do método desenvolvido neste trabalho 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 fôrma rígida. Os espaços entre as partículas da fôrma de pó estão, contudo, a uma pressão menor, preferencialmente vácuo. À medida em 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 fôrma rígida original. A pressão aplicada sobre a fôrma de pó, pode ser a própria pressão atmosférica. Neste caso, faz-se vácuo nos interstícios do pó e a parte da peça que está exposta à pressão externa fica protegida por um filme flexível de material polimérico resistente a alta temperatura.

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 [111]:

$$\tau = \mu P \quad (5.11)$$

onde μ é o coeficiente de atrito interno entre as partículas de pó e P é a pressão atuando sobre o sistema. Pode-se então enrigecer um sistema granular solto, submetendo-o a uma compactação externa, mantendo contudo a região entre partículas (interstícios) a uma pressão menor, ou mesmo vácuo.

De modo a evitar alguns dos defeitos mais freqüentes observados na etapa de extração dos ligantes de peças espessas, como bolhas e rachaduras, e acelerar o processo, foi construída uma célula para realização de estudos com um novo processo de extração de ligantes chamado de “*debinding* parcialmente isostático”, cujo desenho esquemático é apresentado na Fig. 5.22.

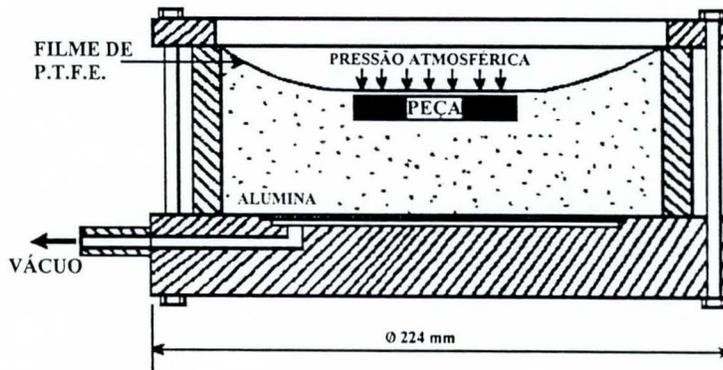


Figura 5.22: Sistema de vácuo para a extração parcialmente isostática de aditivos de peças cerâmicas injetadas.

A célula consiste de uma câmara de aço, onde é feito vácuo, cheia de pó de alumina A-1000SG, e que está completamente lacrada. É selada na parte superior com um filme de PTFE (politetrafluoretileno). A peça é colocada logo abaixo do filme de PTFE, e está sujeita à pressão externa (atmosférica). O fundo, que é todo perfurado, não permite que o pó fino seja sugado pela bomba de vácuo porque está revestido por um papel filtro. No

caminho entre a câmara (que fica dentro do forno) e a bomba de vácuo, coloca-se um condensador em “U” para reter os aditivos que são removidos.

5.7.2.3 Ensaios realizados

As peças cerâmicas a verde, com 10 mm de espessura, foram imersas no pó cerâmico, dentro do sistema, logo abaixo do filme flexível de PTFE. Após, a câmara foi selada com o filme de PTFE e lacrada, quando então foi transferida para o forno e a bomba de vácuo foi acionada, obtendo-se pressões da ordem de 10^{-1} torr.

Vários ensaios foram realizados com esta câmara, com peças injetadas com alumina A-1000SG e APC-2011SG, esta última com tamanho de partícula significativamente maior.

O primeiro teste realizado consistiu em elevar a temperatura até 250°C (temperatura facilmente suportada pelo PTFE) em 6 horas, permanecendo nesta temperatura por mais 2 horas (Fig. 5.23(b)). Após esfriar, a peça foi retirada do sistema e colocada no forno (ao ar), por mais 8 - 10 horas até 1000°C, para extrair o que sobrou de aditivos, quando então pôde ser finalmente sinterizada. Este experimento foi realizado tanto com peças de A-1000SG como com peças de APC-2011SG. Fez-se novos experimentos com outras amostras e em um deles, aumentou-se rapidamente a temperatura até 170°C, com uma rampa mais lenta entre 170°C e 250°C, ficando nesta temperatura por mais 4 horas (Fig. 5.23(a)). Em outro ensaio, a queima foi realizada com um patamar em 170°C/4 horas e após até 250°C/ 2 horas (c). Em outro experimento, aqueceu-se o sistema até uma temperatura de 100°C, com patamar de 6 horas em 100°C (Fig. 5.23(d)). Após as peças foram colocadas a 250°C em leito de pó normal e depois até 1000°C ao ar.

Como contra-prova, realizaram-se os mesmos experimentos descritos acima, na mesma câmara, no mesmo tempo e mesma posição que se encontravam as peças anteriores, mas sem vácuo. Para a extração dos ligantes, tanto das peças injetadas com A-1000SG como das peças de alumina APC-2011SG, utilizou-se como leito a alumina A-1000SG. Como os resultados com APC-2011SG ficaram bons na primeira tentativa, os outros ensaios foram feitos apenas com as peças espessas de A-1000SG, que são as mais críticas.

Na Fig. 5.24(2), vê-se que a amostra de alumina APC-2011SG apresenta bolhas quan-

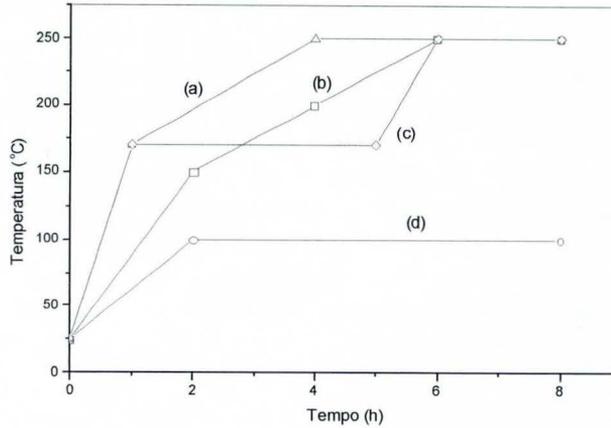


Figura 5.23: Programação de temperatura do forno para a extração de ligantes com o sistema de vácuo.

do a remoção de ligantes é feita na câmara, sem vácuo por 8h, com a parte superior da peça exposta ao ar (sem o filme de PTFE). O mesmo resultado foi obtido com uma peça que foi queimada totalmente coberta por pó e sem vácuo, que inchou e também apresentou rachaduras. Quando a extração é feita neste sistema com vácuo, até 250°C em 8 horas (Fig. 5.24(1)), não ocorre formação de bolhas ou rachaduras e a densidade obtida de peças de APC-2011SG (sinterizadas a 1675°C / 3h) ficou em torno de 3,66 g/cm³, ou seja, 92% da densidade teórica. Isto mostra que, para as aluminas com tamanho de partícula acima de 1 µm, tanto a formulação da mistura quanto os parâmetros da injeção e o método de extração de ligantes parcialmente isostático, a vácuo, são adequados.

O tempo de 8 horas para extração dos ligantes até 250°C é extremamente 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 [103–105].

Nas amostras espessas de alumina submicrométrica A-1000SG (Fig.5.25) os resultados obtidos foram mais expressivos do que com a APC-2011SG. As amostras que estavam com a parte superior exposta ao ar ficaram repletas de grandes bolhas nesta face

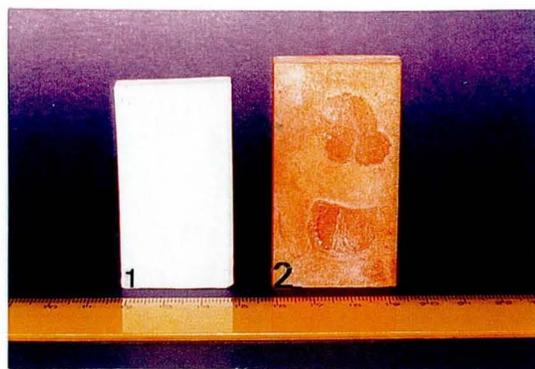


Figura 5.24: Resultados obtidos com a aplicação do método de extração de ligantes parcialmente isostático, sob vácuo. Barras espessas injetadas de APC-2011SG. (1) Extração com vácuo, peça sinterizada e (2) extração na mesma câmara sem vácuo.

e com grandes rachaduras na face inferior, e as que estavam totalmente encobertas pelo pó também ficaram rombudas com grandes rachaduras e bolhas. Ao fazer-se vácuo na câmara, não ocorreram mais estes problemas, embora tenham ocorrido pequenas deformações provavelmente devido à segregação do pó, pois a peça é muito espessa (~10 mm). Isto ocorre quando a extração dos ligantes é feita de acordo com as programações de temperatura (b) e (d), tal como consta da Fig. 5.23. Esta segregação pode acabar provocando rachaduras na sinterização final (para alívio de tensões), o que pode ser visto na Fig. 5.25 (5). O mesmo foi observado na literatura, para corpos espessos produzidos por injeção convencional, mesmo com tempos de extração muito longos [6, 7]. O problema é minimizado quando a queima é feita rapidamente até 170°C, com patamar nesta temperatura, ou mais lentamente, até 250°C. Os defeitos mais críticos desaparecem e as peças ficaram com boa aparência. A densidade obtida para as peças espessas de A-1000SG (sinterizadas a 1600°C por 2 horas) ficou em torno de $3.91 \pm 0,02 \text{ g/cm}^3$, 98% da densidade teórica, um resultado excelente quando se trata deste tipo de peça cerâmica.

Outra observação a ser referida aqui é que, durante a extração com vácuo primário, acima de 200°C a temperatura da amostra era de cerca de 20°C maior que temperatura do forno. Isto é, estando, por exemplo, o termopar do forno em torno de 250°C, outro termopar, colocado sob a amostra, marcava 270°C. No sistema montado sem peça alguma a temperatura era aproximadamente a mesma nos dois termopares. Quando a extração



Figura 5.25: Resultados obtidos da extração de ligantes de peças espessas de alumina A1000SG na câmara de vácuo. A peça (1) ficou com a superfície exposta ao ar, sem vácuo; a peça (2) ficou totalmente encoberta por pó, sem vácuo; a peça (3) ficou com a superfície apoiada contra o filme de PTFE, sem vácuo; a peça (4) é a (3) vista por baixo; na peça (5), a extração dos ligantes foi feita sob vácuo (peça já sinterizada).

dos ligantes se dá ao ar, a diferença entre a temperatura sob a peça e a temperatura medida no termopar do forno aumenta em mais de 30°C. Isto mostra o quanto as reações de cisão de cadeias longas são exotérmicas e difíceis de controlar. Este comportamento já havia sido observado em trabalhos anteriores [6, 56].

Através deste método de extração de ligantes parcialmente isostático, foi possível reduzir drasticamente o tempo necessário para a extração dos ligantes de peças de alumina submicrométrica injetadas a baixa pressão. As peças com grande seção transversal foram obtidas íntegras e livres de defeitos, após a sinterização.

Peças de Al_2O_3 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 vácuo, em tempo de 8 horas, também com patamar em 170°C.

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. O vácuo nos interstícios acelera a extração pelo leito capilar. Apesar da maior complexidade do método, o processo de extração dos ligantes parcialmente isostáti-

co, reduz o tempo de extração em um fator de quatro, no caso das sapatas-tensoras. Para as barras espessas o tempo diminui em 10 vezes ou mais. Deste modo, reduz-se significativamente o consumo de energia e, por conseguinte, os custos do produção.

5.7.3 Análise da formação da casca dura por medidas de dureza

Concomitantemente com a formação de uma película escura, pôde-se observar um aumento significativo na dureza superficial das peças queimadas ao ar a 250°C.

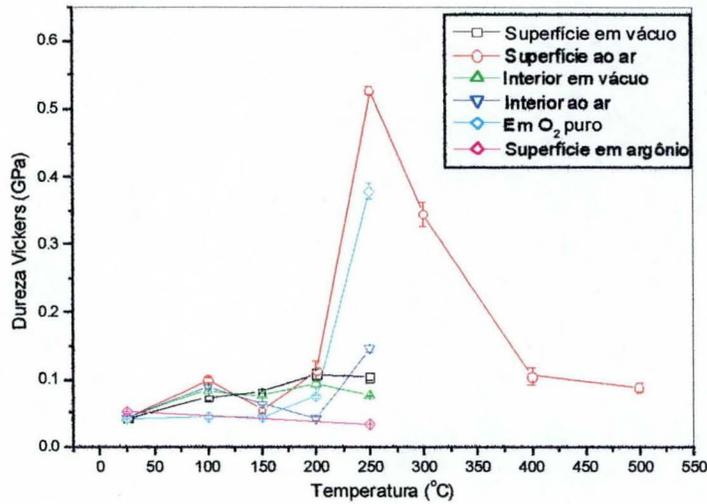


Figura 5.26: Resultados das medidas de dureza da superfície e do interior de peças queimadas em diferentes temperaturas, ao ar, sob vácuo, em argônio e em atmosfera de O₂ puro.

Foram feitas várias medidas de dureza em peças que foram queimadas ao ar e no novo sistema de remoção de ligantes sob vácuo. Alguns destes resultados podem ser vistos na Fig. 5.26. Nesta figura observa-se que a dureza no interior das peças, tanto aquelas queimadas ao ar como em vácuo, foram menores que 0,1 GPa. Este valor se repete para a dureza medida na superfície de peças queimadas em argônio ou sob vácuo. A dureza na superfície de peças queimadas ao ar ou em O₂, no entanto, atinge valores relativamente elevados. A real dimensão deste aumento da dureza da superfície de peças cerâmicas preparadas por moldagem por injeção e queimadas ao ar, a 250°C, pode ser apreendida

através da Fig. 5.27. Acima de 250°C a dureza volta a diminuir. A dureza da casca que se forma a 250°C só será superada acima de 900°C, quando a peça entra no estágio inicial da sinterização.

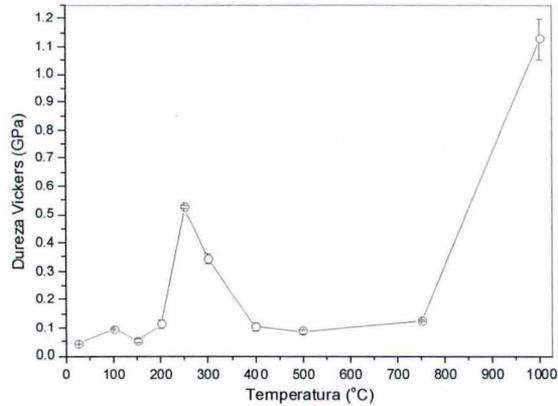


Figura 5.27: Dureza na superfície de uma peça moldada por injeção e queimada em diferentes temperaturas, ao ar.

No interior das amostras queimadas, onde a cor é bem mais clara (veja Fig. 5.21), a dureza não varia muito com a temperatura de queima, confirmando que existe uma relação entre o material escuro formado pela queima dos ligantes na superfície, ao ar, e o aumento da dureza superficial. Alguns autores chegaram a mencionar a formação de uma casca na superfície por segregação de pó, outros reportaram o escurecimento das amostras ou a formação de sais, mas não há registros anteriores na literatura de medidas de dureza e nem explicações razoáveis para estes fenômenos.

De acordo com nossas observações, esta casca dura parece ser relativamente impermeável ao fluxo de ligantes, o que prejudica a extração dos ligantes de peças espessas.

A dureza aumenta muito próximo à borda, como pode ser visto nas Figs. 5.28 e 5.29. O perfil de dureza das peças queimadas ao ar, ilustrado na Fig. 5.29, está de acordo com o esperado para um efeito dependente da difusão de uma espécie química (no caso, o oxigênio do ar) para o interior da peça cerâmica. De fato, a difusão de oxigênio da atmosfera para o interior das peças cerâmicas durante a extração dos ligantes pode ser tratado, de

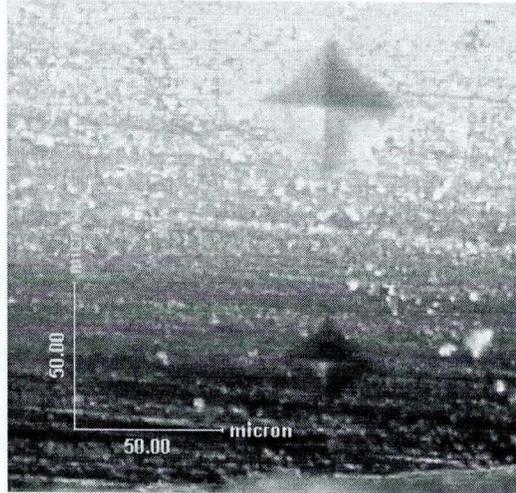


Figura 5.28: Imagem de duas impressões com ponteira Vickers, feitas ao longo da seção de corte transversal de uma peça cerâmica queimada ao ar. A borda inferior da figura coincide com a superfície exposta da peça.

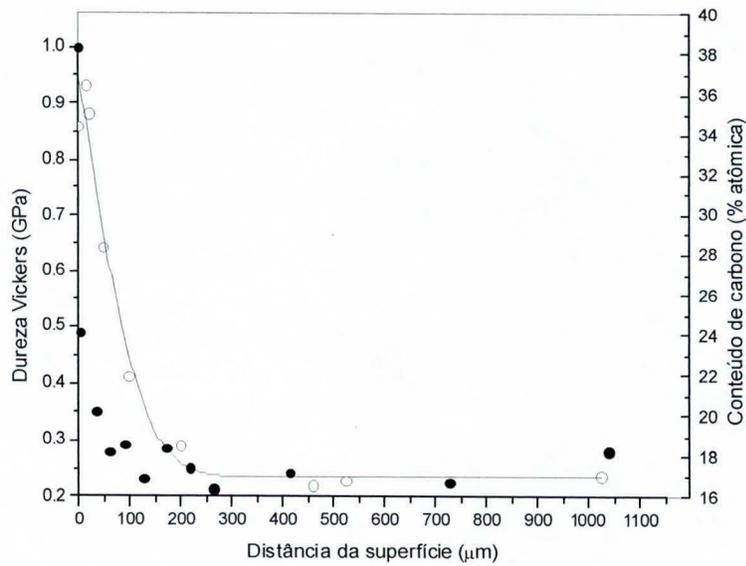


Figura 5.29: Dureza Vickers (o) e perfil de concentração de carbono (●) medidos a partir da borda de uma peça cerâmica queimada ao ar, a 250°C . A linha contínua representa o ajuste da equação 5.12 ao perfil de dureza da peça queimada.

forma simplificada, como um problema de difusão de massa unidimensional, num meio semi-infinito estacionário, com uma concentração de O_2 constante na superfície. Nesta versão simplificada do problema, em que não se considera o efeito de reações químicas, a equação de difusão e, por conseguinte, a variação com a profundidade (x) da dureza do corpo cerâmico queimado ao ar, medida a partir da superfície, após um tempo de difusão (*debinding*) definido, admite uma solução descrita por uma equação do tipo [112]

$$H(x) = A \operatorname{erfc} [Bx] \quad (5.12)$$

onde $H(x)$ representa o valor da dureza como uma função da profundidade, medida a partir da superfície da peça exposta ao ar. A e B são constantes do modelo, A é a dureza na superfície da peça e B determina a taxa de variação da dureza ao longo de x . Por sua vez, a erfc é a função erro complementar¹⁰.

Isto demonstra, mais uma vez, a correlação existente entre a queima em atmosfera oxidante (e, neste caso, a difusão de oxigênio para o interior das peças cerâmicas) e o desenvolvimento de uma película dura na superfície exposta das peças cerâmicas.

Neste trabalho foi observado também que, além da dureza ser maior na superfície das peças queimadas ao ar, o teor de carbono também é maior na superfície, em comparação com o meio da peça, e acompanha de perto o perfil da curva da dureza, sugerindo uma correlação entre ambas (Fig. 5.29). A ligeira diferença entre as curvas exibidas na Fig. 5.29, que se traduz numa queda mais pronunciada da concentração de carbono, deve-se, provavelmente, ao acúmulo de carbono na superfície das peças, resultante da degradação oxidativa dos ligantes, na forma de “ilhas” gráficas, que não participam do processo de enrijecimento da matriz orgânica, tal como será descrito adiante.

O perfil de concentração de carbono ao longo da normal à superfície de uma peça queimada ao ar, a 250°C , foi determinado por fluorescência de raios X por dispersão em energia (*EDS*), com o auxílio de uma microscópio eletrônico de varredura. A análise semi-quantitativa de carbono por *EDS* foi verificada por meio de análise de corpos cerâmicos

¹⁰A função erro complementar é definida como $\operatorname{erfc}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^\infty e^{-\zeta^2} d\zeta$.



Figura 5.30: Peças de alumina com ligantes, queimadas a 250°C , ao ar. A 1^a da esquerda não possui carnaúba, e as outras possuem quantidades crescentes de carnaúba (da esquerda para a direita). O diâmetro destas peças é de 26 mm e sua altura, 15 mm.

a verde, cujo resultado coincidiu com o esperado de acordo com a formulação do ligante e a proporção deste em relação ao pó cerâmico.

Nas condições em que foi medida a concentração de carbono nas peças queimadas, cerca de 75% dos ligantes já havia sido removido. O teor de carbono em uma peça a verde corresponde a 37% (% atômica) em toda a sua extensão (meio e superfície). Após queima a 250°C , este conteúdo cai para 17% em média no meio da peça. Na superfície a quantidade fica em torno de 39%, muito próxima, portanto, da concentração na peça a verde. Este acúmulo de carbono acontece porque, com o aumento da temperatura, os ligantes migram para a superfície das peças e vão oxidando ao ar. A degradação oxidativa do ligante aumenta a proporção C:H (carbono para hidrogênio) nos resíduos carbonáceos de coloração escura que vão se formando na superfície das peças. Os resíduos carbonáceos resultantes da degradação dos ligantes na superfície da peça só serão oxidados em temperaturas mais elevadas, quando se transformam em CO_2 [110].

Foram feitos ensaios de dureza em amostras de alumina APC-2011SG para verificar se ocorria variação em relação à alumina A-1000SG, mais fina e de maior área superficial específica. Nenhuma variação significativa foi observada nestes experimentos, o que sugere que a alumina não exerce o papel de catalisador no processo oxidativo de formação da película dura na superfície das peças cerâmicas.

Uma vez que a carnaúba é uma cera de relativa dureza, foram feitos ensaios com peças espessas preparadas com diferentes teores de carnaúba adicionada aos ligantes, com o intuito de observar se este material é o responsável pela elevada dureza da superfície das amostras (Fig. 5.30). O efeito da adição de carnaúba sobre a dureza superficial das peças

queimadas a 250°C, encontra-se representado na Fig. 5.31. Nesta figura observa-se que a dureza na superfície das peças aumenta na medida em que aumenta o teor de carnaúba (em peso) na mistura de ligantes. Observou-se também que, quanto mais homogênea estiver a mistura, maior é a dureza na superfície das peças queimadas. Mas, mesmo nas peças sem carnaúba, ocorre um pequeno aumento na dureza, o que significa que pelo menos um dos componentes desta cera deve ser o responsável pelo aumento da dureza em 250°C.

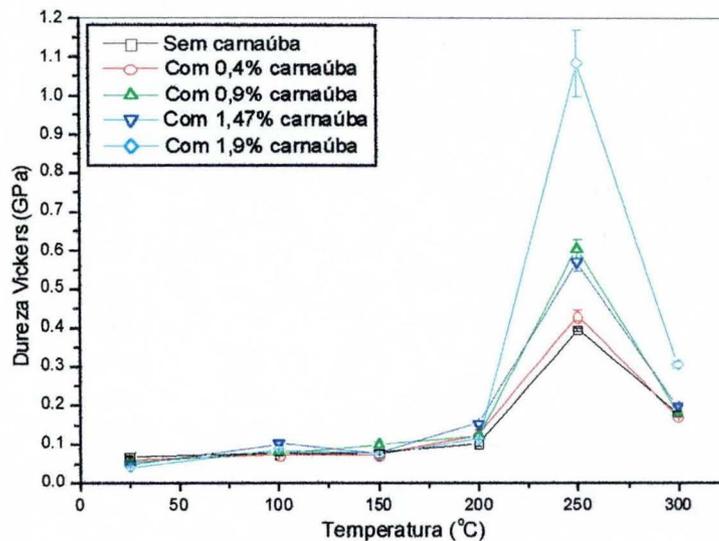


Figura 5.31: Dureza superficial de peças preparadas com quantidades variadas de cera de carnaúba (em peso) misturada ao ligante. Peças queimadas ao ar.

A cera de carnaúba distribui-se mais eficientemente sobre a superfície da alumina (melhor molhabilidade), relativamente à parafina. Isto, aliado à dureza relativamente elevada da cera de carnaúba, confere maior dureza à peça a verde preparada com esta cera como único ligante, como mostra a Fig. 5.32. Nesta figura também podemos ver que peças preparadas somente com parafina misturada com alumina (15% em peso), não apresentaram aumento da dureza na superfície, quando queimadas ao ar.

Quando somente ácido esteárico puro é misturado à alumina, numa proporção de 15% em peso, a dureza a 250°C também é elevada. Estes resultados demonstram a importância

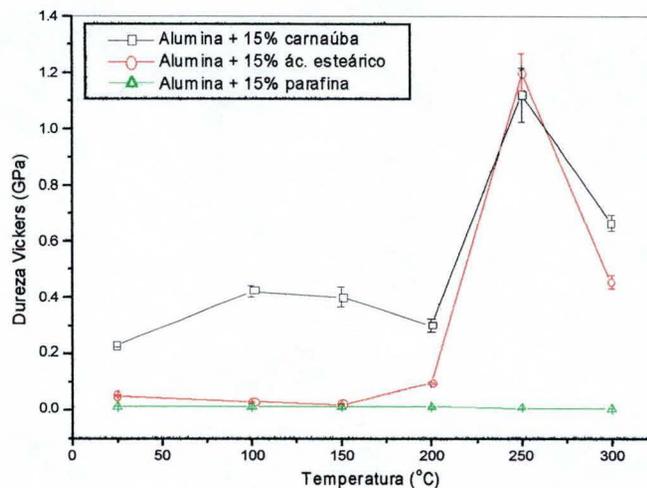


Figura 5.32: Amostras de alumina preparadas com ligantes monocomponentes, queimadas ao ar. Em preto: carnaúba; em vermelho: ácido esteárico; em verde: parafina.

da presença de ácidos carboxílicos e/ou ésteres no processo de endurecimento do ligante orgânico concentrado na superfície das peças queimadas em atmosfera oxidante. De fato, peças confeccionadas com estearato de zinco e parafina como ligantes, não apresentaram aumento da dureza da superfície quando queimadas ao ar, pois o estearato de zinco já é um sal de ácido carboxílico (Fig. 5.33). Como a cera de carnaúba possui ácidos carboxílicos, além de ésteres, isso explica o aumento de dureza, com o aumento da proporção de carnaúba nas peças. Peças de alumina e ácido esteárico, que exibiram dureza superficial elevada quando queimados ao ar (Fig. 5.32), não apresentaram o mesmo comportamento quando queimadas em atmosfera inerte de argônio, como mostra a Fig. 5.33.

Ainda de acordo com os resultados exibidos na Fig. 5.33, a cera de carnaúba pura e a mistura de ligantes não tiveram sua dureza aumentada quando queimada ao ar, na ausência de alumina. O VO puro depois de queimado ficou escuro, com um aspecto similar ao de uma borracha, indicando a formação de ligações do tipo *cross-linking*.

O mesmo experimento, repetido com uma peça preparada com silício finamente moído e ligantes, queimada a 250°C, também não teve aumento na dureza (Fig. 5.33). A

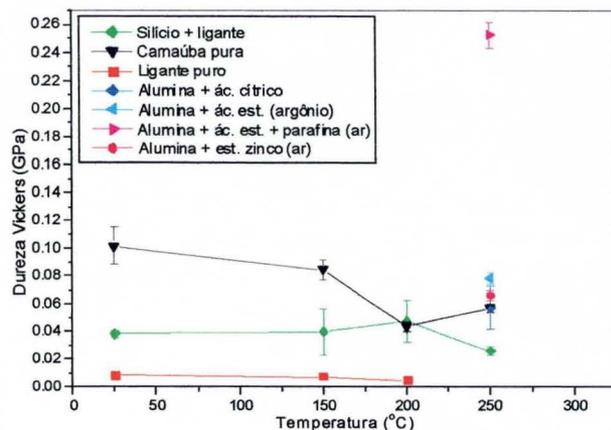


Figura 5.33: Queima de diversos ligantes isolados ou em mistura com pó de alumina ou silício. Tanto o ácido cítrico, como o ácido esteárico estão presentes numa proporção de 15% em peso.

peça feita com silício não ficou bem consolidada porque os ligantes não “molham” bem a superfície silício/sílica [13], pois a quantidade de **OH** presente na superfície é muito pequena. O tamanho de partícula médio era muito maior que da Al_2O_3 A-1000SG, de modo que a razão superfície/volume era muito menor, diminuindo assim a possibilidade de ancoramento das partículas pelo ligante.

O extenso conjunto de experimentos realizados com peças preparadas de distintas maneiras e queimadas sob diferentes condições, do qual aqui se descrevem apenas uma parte, forneceu valiosos subsídios para a elaboração de um mecanismo para explicar a formação da película dura na superfície das peças queimadas em atmosfera oxidante. Estes resultados, juntamente com os obtidos nas medidas de absorção no IV, serão retomados adiante por ocasião da conclusão deste capítulo.

5.7.4 Microscopia eletrônica de varredura

Foram feitas micrografias em um microscópio eletrônico de varredura com o intuito de visualizar a distribuição dos ligantes nas peças injetadas, bem como acompanhar o processo de crescimento dos grãos durante a sinterização. A Fig. 5.34(a) mostra uma

micrografia de uma peça a verde partida transversalmente. Nesta figura, podemos observar as partículas individuais de alumina e o ligante disperso entre elas. Foi observado que, tanto no meio como na borda da peça, a distribuição de ligante é uniforme. De acordo com esta observação, não ocorre segregação do ligante em relação ao pó no processo de injeção das peças, o que coincide com os resultados obtidos das medidas de absorção de radiação X e γ descritas anteriormente.

O pó cerâmico utilizado na confecção destas peças tem, em média, $0,4 \mu\text{m}$ de diâmetro de partícula, o que pode ser verificado em comparação com a barra de $1 \mu\text{m}$ que aparece na Fig. 5.34.

A análise das micrografias de seções transversais de corpos cerâmicos parcialmente queimados até 250°C , obtidas no microscópio eletrônico de varredura, e que podem ser vistas na Fig. 5.34(b) e (c), sugerem que na superfície da amostra (e até uma profundidade de cerca de $100 \mu\text{m}$) o ligante é mais concentrado do que no meio da peça, formando uma barreira relativamente impermeável à saída dos gases gerados na extração dos ligantes.

No meio da peça queimada a 250°C , as partículas aparecem dispersas, por causa da menor quantidade de ligante, como se vê na Fig. 5.34(c). Como se pode observar, nesta última, a quantidade de ligante entre as partículas é claramente inferior àquela observada próximo à borda da peça (Fig. 5.34(b)) e mesmo àquela vista na seção transversal do corpo a verde (Fig. 5.34(a)). As micrografias da peça queimada em 250°C , da superfície exposta ao ar e do interior da peça, são bastante diferentes. A imagem do meio da peça é mais parecida com a micrografia obtida de uma peça queimada a 500°C , quando praticamente todo o ligante já foi extraído (Fig. 5.35). Estes resultados corroboram o perfil de concentração de carbono nas peças queimadas a 250°C , exibido na Fig. 5.29, que mostra claramente a maior concentração de carbono próximo à superfície das peças.

A micrografia da seção transversal de uma peça queimada a 1000°C revela apenas as partículas cerâmicas individuais, com formação de pescoço no estágio inicial (Fig. 5.36). Nestas condições, as peças cerâmicas possuem alta porosidade e baixa resistência mecânica.

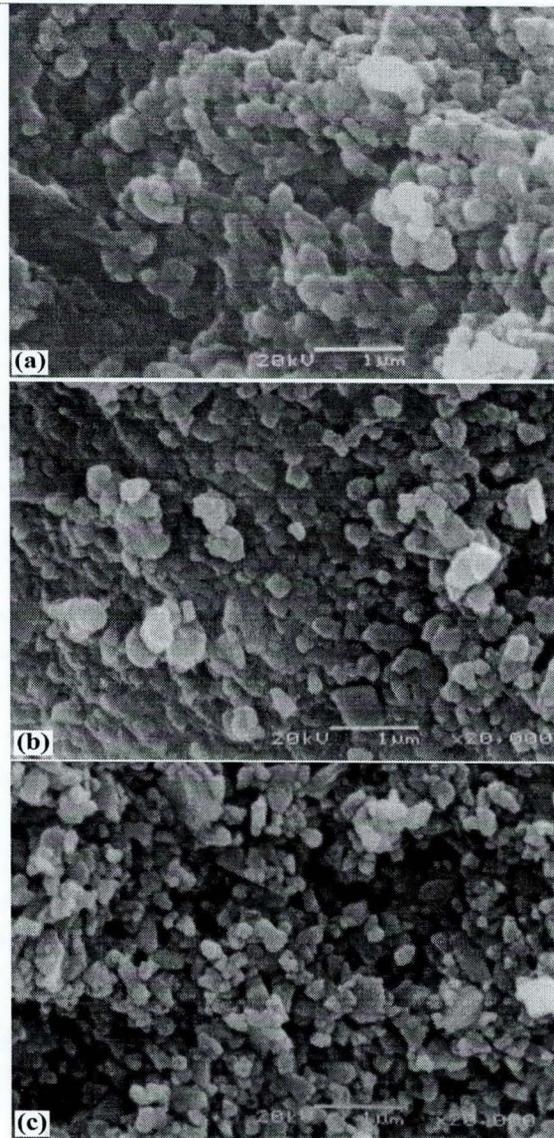


Figura 5.34: (a) Imagem da seção transversal de uma peça cerâmica injetada (a verde), em sua porção central, (b) imagem de uma seção transversal de uma peça queimada a 250°C , em uma região próximo à borda e (c) imagem de uma seção transversal de uma peça queimada a 250°C em uma região central. Micrografias obtidas em um microscópio eletrônico de varredura, com detector de elétrons secundários.

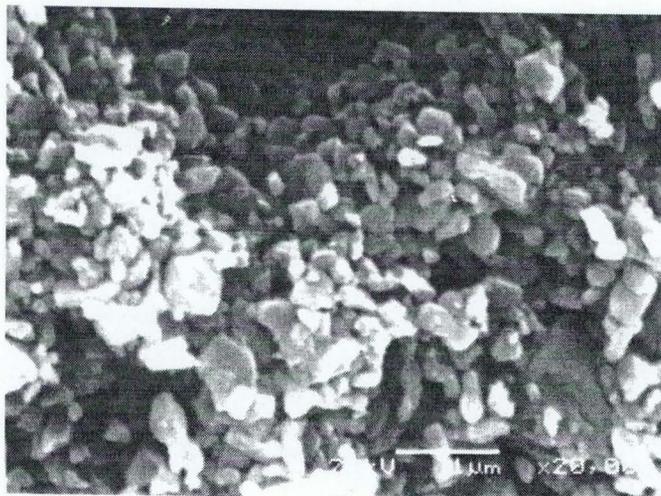


Figura 5.35: *Micrografia de uma região da seção transversal de uma peça queimada a 500° C.*

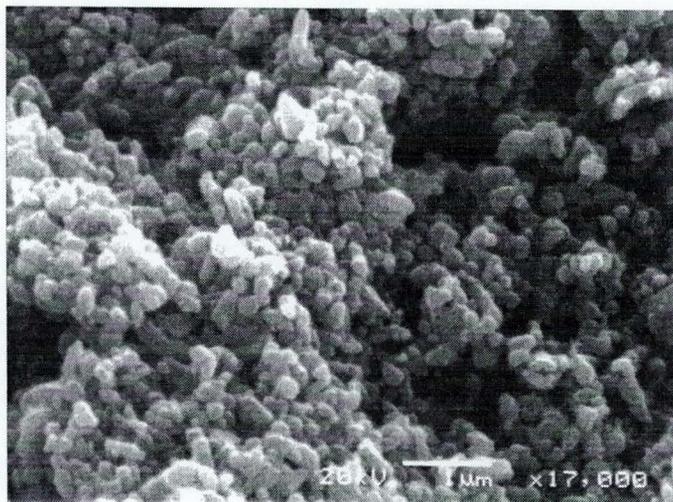


Figura 5.36: *Micrografia de uma região da seção transversal de uma peça queimada até 1000° C.*

5.7.5 Espectroscopia de absorção no infravermelho

Para melhor compreender o processo de extração dos ligantes orgânicos por degradação térmica e degradação oxidativa, procedeu-se a uma série de medidas de absorção no IV, por transmissão e por refletância difusa, de ligantes individuais, mistura de ligantes e corpos a verde preparados com distintos ligantes e queimados sob diferentes condições, que serão descritas a seguir.

Foram feitos espectros dos ligantes puros sobre substrato de silício, em temperatura ambiente. O uso do substrato de silício se deve ao fato de que ele é transparente na região de número de onda de interesse para este estudo, entre 250 cm^{-1} e 4000 cm^{-1} . Não foi possível utilizar substrato de safira pelo fato dela exibir uma banda larga de absorção, que encobre boa parte do espectro. Também não foi possível usar KBr, neste caso, pois o ácido oleico é líquido em temperatura ambiente. Os espectros de transmitância no IV dos ligantes puros se encontram representados na Fig. 5.37.

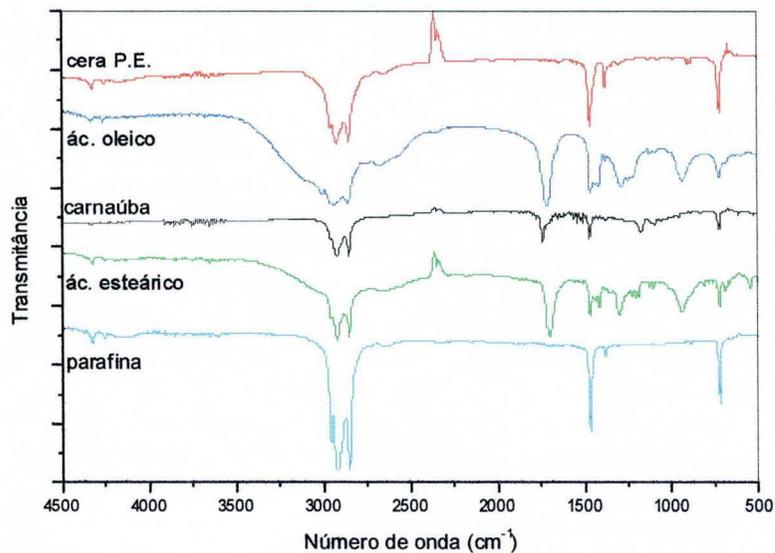


Figura 5.37: Espectros de transmitância no IV dos ligantes puros dispersos sobre substrato de silício, em temperatura ambiente. A banda em torno de 2300 cm^{-1} corresponde ao background de CO_2 do ar.

Segundo Nhlapo *et al.* [82], as parafinas duras apresentam um modo de estiramento C-H alifático em torno de 2750 cm^{-1} (2850 cm^{-1} no nosso caso), de deformação angular (-CH₂-) do grupo metileno a 1450 cm^{-1} , do grupo metil (CH₃-) a 1375 cm^{-1} e do grupo C-H fora do plano, entre 690 a 900 cm^{-1} . Os picos correspondentes a estes modos podem ser distintamente observados no espectro da parafina, na Fig. 5.37.

Os ácidos carboxílicos (esteárico e oleico), presentes na mistura de ligantes, apresentam o pico do grupo ácido (C=O) acima de 1700 cm^{-1} , enquanto que o grupo éster, presente na cera de carnaúba, se manifesta como um pico de absorção em torno de 1750 cm^{-1} . O modo C-C de estiramento (médio e fraco), entre 1200 cm^{-1} e 800 cm^{-1} [114], é de difícil visualização em amostras que contenham alumina.

Os números de onda das bandas de absorção no infravermelho de vários grupos funcionais orgânicos, de interesse neste trabalho, estão relacionados na Fig. 5.38. O grupo funcional carbonila (C=O) absorve no infravermelho entre 1700 e 1800 cm^{-1} . Os picos se sobrepõem e a área individual de cada pico não é claramente identificada sob condições usuais. O pico em 1780 cm^{-1} é atribuído a lactonas, a 1735 cm^{-1} a ésteres ou ácidos carboxílicos livres e em 1710 cm^{-1} a cetonas [113]. Todos estes produtos são gerados da oxidação da parafina pura, o que torna difícil a identificação destes produtos em espectros de absorção no infravermelho.

A Fig. 5.39 mostra o espectro IV do VO puro e misturado com a alumina, à temperatura ambiente. Este espectro foi feito com o objetivo de verificar a formação de sais de ácido, na superfície da alumina, ainda nas amostras a verde. Efetivamente, há formação de sais de ácido carboxílico por ocasião da mistura de ligantes com alumina, como pode ser visto pelo aparecimento do pico marcado com asterisco em torno de 1600 cm^{-1} . Uma vez formados os sais, deve haver diminuição ou desaparecimento do pico do grupo ácido. Isto de fato se observa na Fig. 5.39, com o desaparecimento do pico do grupo ácido, em torno de 1700 cm^{-1} (também marcado com asterisco). No espectro da mistura de ligantes e alumina, resta apenas o pico do grupo éster, acima de 1750 cm^{-1} , que existe em grande quantidade na cera de carnaúba.

A Fig. 5.40 mostra o espectro de refletância difusa dos ligantes puros, misturados

GRUPO FUNCIONAL	Número de onda (cm ⁻¹)	Intensidade relativa
C-C alcano	1200-700	forte
C-H alcano	2965-2850 (axial)	forte
-CH ₃	1450-1380 (angular)	média
-CH ₂ -	1465	média
O-H ác. carboxílico (lig. H)	3300-2500	variável e larga
C-O álcool, éster, ác. carboxílico	1300-1000	forte
C=O cetona	1720-1710	forte
ác. carboxílico monômero	1770-1750	forte
ác. carboxílico dímero	1720-1710	forte
éster	1745-1725	forte
sal, assimétrico*	1610-1550	forte
sal, simétrico*	próximo 1410	média

* O ânion de um ácido carboxílico mostra dois tipos de vibração de estiramento:

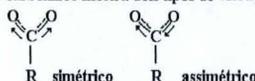


Figura 5.38: Algumas bandas de absorção no infravermelho de interesse para o presente trabalho e seus números de onda. Em destaque abaixo, os modos de estiramento (deformação axial) simétrico e assimétrico do íon carboxilato. O exato número de onda destes modos de vibração depende da vizinhança química [91, 93, 114, 116].

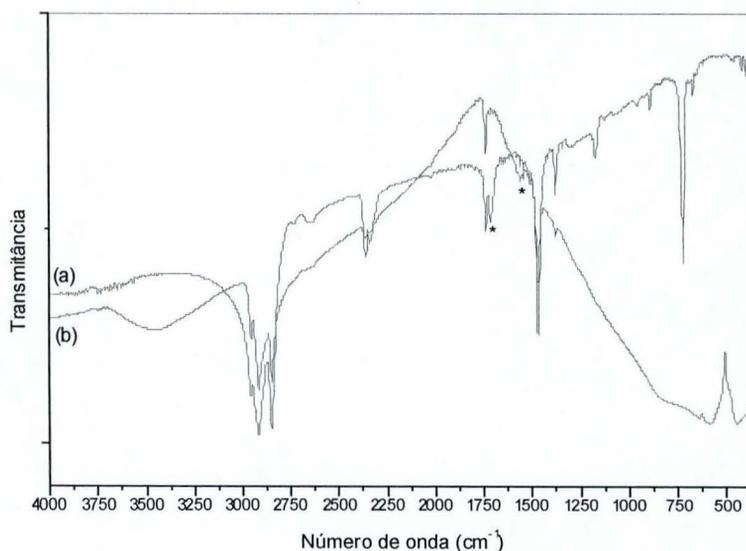


Figura 5.39: Espectros de transmitância no IV de uma mistura de ligantes (a) e de uma mistura de alumina com ligantes (b), à temperatura ambiente.

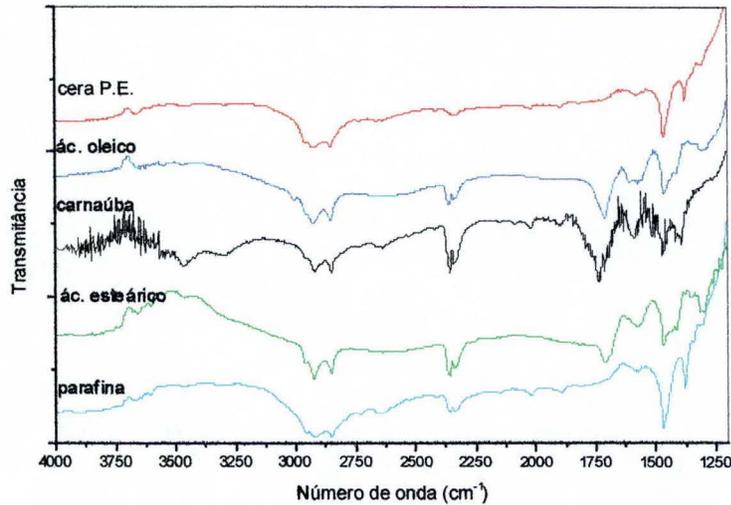


Figura 5.40: *Espectros de refletância difusa dos ligantes misturados com alumina, em temperatura ambiente.*

com pó de alumina, em temperatura ambiente. Nesta figura, percebe-se a formação de um pico em torno de 1600 cm^{-1} , nas amostras cujo ligante contém grupos ácidos. Este pico corresponde ao modo de estiramento assimétrico do sal carboxilato, formado no processo de interação dos ácidos carboxílicos com as hidroxilas presentes na superfície do pó cerâmico¹¹. A natureza dos sítios ativos presentes na superfície das partículas de alumina foi discutida no Capítulo 3. Alguns destes sítios se encontram representados na Fig. 3.16 do referido capítulo.

O processo de decomposição dos ligantes orgânicos foi acompanhado detalhadamente por meio de medidas de absorção no IV. Nas medidas de absorção no IV, foram analisadas misturas de alumina com ligantes individuais, queimadas em cadinhos, a 250°C , ao ar e em vácuo. Na Fig. 5.41, pode-se observar o escurecimento dos ligantes queimados ao ar, em contraste com os que foram queimados sob vácuo. Na amostra de alumina e parafina queimada ao ar restou pouco ligante, pois a maior parte evaporou e os resíduos de sua

¹¹ Este pico se encontra sobreposto a um pequeno pico resultante da compensação do *background* da amostra de referência, neste caso, a alumina.



Figura 5.41: Mistura de ligantes e alumina, queimadas ao ar e em vácuo, a 250°C, por 1 hora. Em alguns casos, a quantidade de ligante adicionada ao pó de alumina foi maior do que o usual, devido à dificuldade de se efetuar uma boa mistura.

degradação se depositaram em parte na parede do cadinho.

Os espectros de absorção no IV das amostras de ligante e pó de alumina, queimadas a 250°C ao ar, se caracterizam pelo aparecimento de uma banda dupla entre 1750 e 1550 cm^{-1} , como se observa na Fig. 5.42 e, também pela redução significativa das bandas de estiramento **C-H**, em torno de 2850 cm^{-1} .

O escurecimento dos ligantes queimados ao ar ocorre concomitantemente com o aparecimento da dupla de picos de absorção entre 1750 e 1550 cm^{-1} . A banda larga que aparece em torno de 1600 cm^{-1} (Fig. 5.42), deve-se ao carboxilato formado pela reação do grupo hidroxila na superfície da alumina com os ácidos carboxílicos e ésteres presentes na mistura de ligantes. Este pico, muito menos pronunciado, já aparece na peça a verde, como vistos nas Figs. 5.39 e 5.40. Como já foi dito, a banda em 1600 cm^{-1} corresponde ao modo de estiramento assimétrico da ligação **C=O** do sal (veja ilustração da Fig. 5.38).

Como comentado anteriormente, o pico do carboxilato pode ser observado mesmo à temperatura ambiente. Após o aquecimento a 250°C, sua intensidade aumenta consideravelmente, enquanto que a dos demais picos (correspondentes aos modos vibracionais envolvendo os grupos **-CH₂-**, **-CH₃**) diminui.

A outra banda larga, que aparece nos espectros da Fig. 5.42 entre 1750 cm^{-1} e

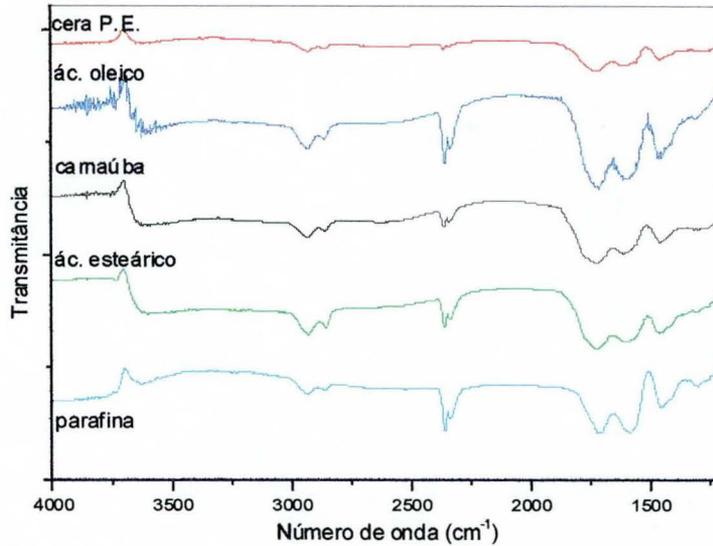


Figura 5.42: *Espectros de refletância difusa dos ligantes misturados com alumina e queimados ao ar a 250°C, por 1 hora.*

1700 cm^{-1} , pode ser atribuída a grupos ésteres, lactonas, cetonas e principalmente ácidos carboxílicos, que já existiam no VO, e que se formam na degradação oxidativa dos ligantes, principalmente da parafina, de acordo com o mecanismo discutido no Capítulo 3. De fato, no caso da parafina, são os ácidos e ésteres orgânicos, formados durante o processo de degradação oxidativa que, reagindo com as hidroxilas presentes na superfície do pó cerâmico, darão origem à banda de absorção no IV típica dos sais carboxilatos.

Quando queimadas em vácuo, as amostras de ligante puros e alumina não escureceram (com exceção da mistura de alumina e cera de carnaúba, cuja coloração amarelada já se manifesta antes da queima), como mostra a Fig. 5.41. Testes efetuados com queima de peças em atmosfera de argônio resultaram em observações muito similares às aquelas feitas com as misturas queimadas sob vácuo. A Fig. 5.43 mostra o espectro de refletância difusa de peças constituídas de alumina e da mistura de todos os ligantes, que foram queimadas em 250°C ao ar, em argônio e sob vácuo.

Pode-se observar, na Fig. 5.43, que o pico do grupo éster se mantém inalterado nas

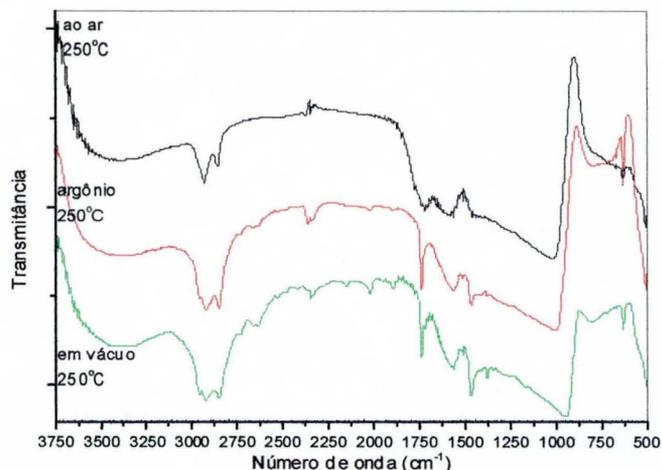


Figura 5.43: Espectros de refletância difusa de peças queimadas a 250°C ao ar, em argônio e em vácuo.

amostras queimadas a 250°C, tanto em vácuo como em argônio. O espectro da amostra queimada ao ar exibe distintamente o pico do carboxilato, tal como os espectros das amostras queimadas em argônio e sob vácuo. Além disso, o processo de degradação oxidativa dos ligantes, no primeiro, resultou na formação de ácidos carboxílicos, ésteres e cetonas, como evidencia o alargamento do pico entre 1700 cm^{-1} e 1750 cm^{-1} .

Em outro ensaio, outras amostras foram preparadas com ácido esteárico misturado com alumina, numa proporção de 15% em peso. A Fig. 5.44, exibe os espectros de IV destas amostras queimadas em distintas condições. O espectro de IV à temperatura ambiente exibe o pico do grupo ácido e um pequeno pico correspondente ao sal carboxilato. Após queimada em atmosfera de argônio, o espectro IV desta amostra já não exibe o pico de ácido carboxílico e, conforme esperado, o pico do sal aumenta de intensidade. A dupla banda, entre 1550 cm^{-1} e 1750 cm^{-1} , volta a aparecer apenas no espectro de IV da amostra queimada ao ar, no topo da Fig. 5.44. De fato, durante a degradação oxidativa, há formação do sal carboxilato (como na queima em atmosfera de argônio), por reação do ácido com as hidroxilas presentes na superfície da alumina. Por outro lado, na presença de oxigênio, há uma constante renovação das espécies químicas que exibem ligações $\text{C}=\text{O}$

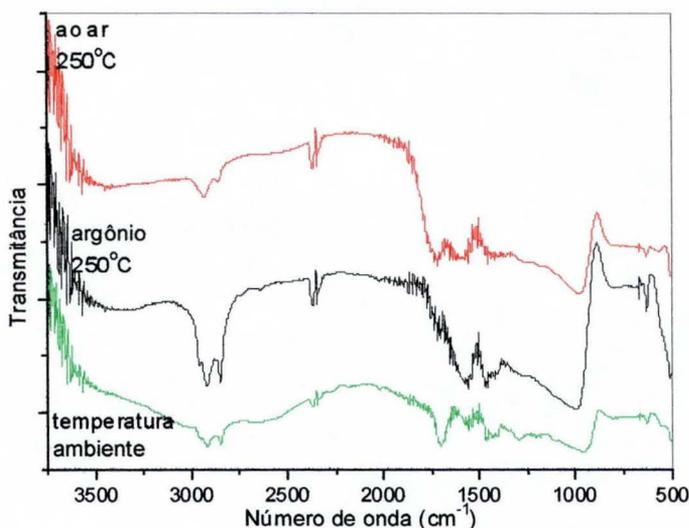


Figura 5.44: Espectros de refletância difusa de amostras de alumina e ácido esteárico à temperatura ambiente e após queimados ao ar e em argônio.

(ácidos, ésteres e cetonas), formadas pela degradação oxidativa do ácido esteárico (ácido de cadeia longa), mantendo assim presente o pico em torno de 1750 cm^{-1} , alargado em relação ao pico do grupo ácido original.

Na Fig. 5.44 pode-se ver também a significativa redução das bandas associadas aos grupos $-\text{CH}_2-$ e $-\text{CH}_3$ (em torno de 2850 cm^{-1}) no espectro da amostra queimada ao ar, relativamente à peça queimada em atmosfera de argônio. Esta observação, que se repetiu sistematicamente em nossos experimentos, forneceu importante subsídio para a proposta do mecanismo responsável pela formação da película dura na superfície das peças cerâmicas queimadas ao ar, como será visto a seguir.

Apesar da técnica de *FTIR* não ser muito adequada para a realização de medidas quantitativas, mesmo assim pôde-se fazer uma estimativa da variação relativa da intensidade dos principais picos de absorção no IV, com o aumento da temperatura, como pode ser visto na Fig. 5.45. Nesta figura, pode-se observar claramente a redução dos picos de estiramento $-\text{CH}_2$ e $-\text{CH}_3$, em 250°C , e o aumento da intensidade dos picos de ácidos, ésteres, cetonas e sais de ácidos, nesta mesma temperatura.

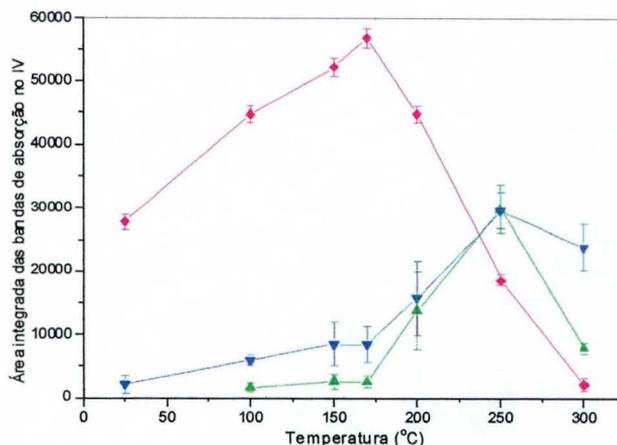


Figura 5.45: Área integrada das bandas de absorção no IV. (♦) Bandas de estiramento $-CH_2-$ e $-CH_3$ entre 2850 cm^{-1} e 3000 cm^{-1} ; (▲) banda associada à presença de ácidos carboxílicos, ésteres e cetonas, entre 1700 cm^{-1} e 1780 cm^{-1} e (▼) banda de estiramento de sais carboxilatos, em torno de 1600 cm^{-1} .

5.7.6 Mecanismo de formação da casca dura

Como já foi descrito neste trabalho, peças cerâmicas a verde conformadas por moldagem por injeção a baixa pressão desenvolvem uma casca dura quando queimada ao ar em torno de 250°C . O mesmo não ocorre em peças queimadas em atmosfera inerte ou sob vácuo, e este efeito é menos pronunciado em peças submetidas a um longo patamar na programação do forno, em 170°C , antes de subir a 250°C . Estas observações sugerem que a casca é o resultado de um processo de degradação oxidativa dos ligantes, próximo à superfície das peças. Este processo só é efetivo em temperaturas em torno de 250°C e demanda uma certa quantidade residual de ligante presente nas peças. De fato, a queima prolongada em 170°C reduz substancialmente a quantidade de ligante na peça cerâmica, de modo que quando a temperatura do forno atinge 250°C já não há ligante suficiente para, através da sua degradação oxidativa, formar uma película tão dura na superfície da peças. O enrijecimento da superfície das peças queimadas sob condições oxidativas é acompanhado da formação de um resíduo escuro, possivelmente impermeável à saída dos gases provenientes da degradação dos ligantes do interior da amostra e, provavelmente, enriquecido

na proporção de carbono para hidrogênio (C:H). A coloração escura do resíduo carbonáceo deve-se, provavelmente, à formação de espécies ricas em anéis aromáticos [58, 71], como aqueles representados na Fig. 3.13.

Os ensaios realizados com distintos ligantes ressaltou a importância da presença de ácidos carboxílicos e/ou ésteres, na formulação do ligante, de modo a se observar este efeito de endurecimento da superfície das peças cerâmicas. O acompanhamento do processo de queima dos corpos a verde por espectroscopia de absorção no IV, revelou a formação de sais carboxilatos resultantes da reação dos ácidos carboxílicos e/ou ésteres presentes na mistura de ligantes e os grupos hidroxila da superfície das partículas de alumina. Além disso, nas peças queimadas sob condições oxidativas, pôde-se observar o alargamento do pico em torno de 1700 cm^{-1} , devido ao acúmulo de ácidos carboxílicos, ésteres e cetonas, de baixo peso molecular, resultantes da degradação oxidativa dos ácidos e/ou ésteres de cadeia longa, bem como da parafina e da cera de polietileno, que fazem parte da mistura de ligantes. De acordo com o mecanismo de degradação oxidativa de hidrocarbonetos, mencionado no Capítulo 3 (Fig. 3.15), a degradação mais prolongada privilegia a formação de ácidos carboxílicos. Concomitantemente, há uma redução significativa, nos espectros de absorção no IV, dos picos associados a modos que envolvem grupos $-\text{CH}_2-$ e $-\text{CH}_3$.

O quadro que emerge a partir da consideração destas observações pode ser resumido como segue.

A parafina, ao sofrer oxidação, forma principalmente ácidos carboxílicos, que reagem com a superfície da alumina, formando sais carboxilatos. Dois tipos de configurações de **OH** presentes na superfície da alumina ocorrem com mais frequência e estão representados na Fig. 3.16 [58, 115, 117, 118]. A formação de sais carboxilatos entre a alumina e a parafina, no entanto, não é suficiente para a criação de uma casca dura na superfície das peças cerâmicas. De fato, peças conformadas com alumina e parafina não apresentam endurecimento da superfície quando queimadas até 250°C .

O sal de carboxilato que se forma nestas reações é desconhecido, mas pode ser similar a compostos do tipo carboxilato-alumoxano [120–122]. Alguns destes compostos apresentam dureza que varia entre 0,4 GPa e 0,9 GPa, e se decompõem em temperaturas entre

140°C e 520°C. Possuem fórmulas do tipo $C_{26}H_{54}Al_2O_4$, $C_{30}H_{46}Al_2O_4$, $C_{32}H_{50}Al_2O_4$ e $C_{26}H_{54}Al_2O_8$. Depois da termólise, este alumoxano resulta em uma mistura homogênea de metal e óxido. A Fig. 5.46 representa alguns destes compostos.

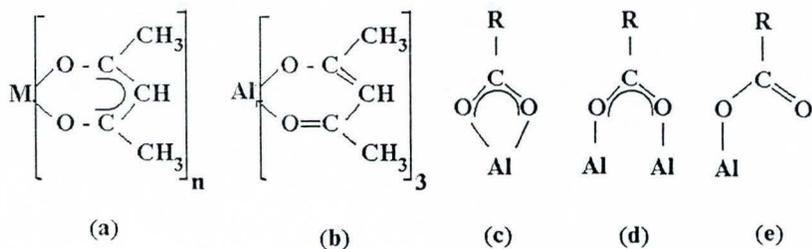


Figura 5.46: (a) Acetil acetionato [121], (b) acetil acetionato de alumínio [122], (c) e (d) carboxilatos-alumoxanos [120, 123]. Os modos de estiramento destes compostos são: $\nu_a(COO^-)$ em 1559 cm^{-1} e 1489 cm^{-1} e $\nu_s(COO^-)$ 1496 cm^{-1} e 1448 cm^{-1} para (c) e (d) respectivamente [115, 120]. Para a estrutura (e), os modos de estiramento são: $\nu_a(COO^-)$ em 1560 cm^{-1} e $\nu_s(COO^-)$ em 1416 cm^{-1} , respectivamente.

De acordo com os nossos resultados, há uma reação química entre o VO e os grupos hidroxila presentes na superfície da alumina (reação ácido-base de Lewis) [45]. O sal de ácido (carboxilato) formado apresenta ligações fortes com a superfície das partículas da alumina, formando uma ponte entre o VO e as partículas cerâmicas. O resíduo carbonáceo formado durante o processo de degradação oxidativa dos ligantes apresenta uma proporção maior de carbono para hidrogênio (C:H). Esta observação aponta no sentido da formação de ligações cruzadas (*cross-linking*) entre as cadeias carbônicas de maior peso molecular. De fato, à medida em que a temperatura aumenta, os alcanos e outros componentes de cadeia curta evaporam, restando apenas os compostos de cadeia mais longa. Os alcanos de cadeias mais longas são suscetíveis à formação de *cross-linking*. Um esquema deste tipo de ligações entre carbono pode ser visto na Fig. 3.13. O excesso de carbono na superfície, na forma de espécies aromáticas grafiticas, seria o responsável pela coloração escura adquirida pelas peças durante a degradação oxidativa.

Tal como pode ser observado em nossos resultados, estudos anteriores [82] mostraram

que quando as parafinas são aquecidas em presença de um agente de cura¹² (endurecedor) em atmosfera de nitrogênio, há redução da intensidade dos picos $-\text{CH}_2-$ e CH_3- , o que sugere a substituição de hidrogênio atômico na cadeia polimérica. A intensidade das vibrações C-H bending fora do plano, nestes casos, também diminui drasticamente. O *cross-linking*, segundo Nhlapo *et al.*, também pode ser identificado através da atenuação das bandas de $-\text{CH}_2-$ (1450 cm^{-1}) no espectro de IV. De acordo com Urban *et al.* [83], a formação de *cross-linking* é difícil de identificar em espectros de IV, porque o número de ligações cruzadas é insignificante quando comparado ao número de ligações C-C da cadeia principal.

A importância da queima em atmosfera oxidante para o surgimento da película dura reside no fato de que os ácidos carboxílicos de baixo peso molecular, resultantes do processo de degradação oxidativa, bem como o hidroperóxido e seu radical secundário, intermediários neste processo, podem promover a formação de *cross-linking* entre as cadeias de carbono de maior peso molecular [78, 82, 83]. Ácidos carboxílicos são usados também como agentes de cura (endurecedores) em polímeros [76, 119, 124] e o grau de *cross-linking* afeta a dureza superficial em polímeros [122, 124, 125]. De acordo com a literatura, os produtos resultantes da degradação oxidativa dos ligantes podem reagir mutuamente, levando à formação de espécies de maior peso molecular e, possivelmente, com estrutura com ligações cruzadas [52].

Assim, de acordo com os nossos resultados e da análise da literatura, a matriz orgânica, é enrijecida durante o processo de degradação oxidativa dos ligantes, mediante a formação de *cross-linking* entre as cadeias carbônicas. A Fig. 5.47 ilustra este processo de maneira esquemática. Como resultado deste processo, temos um compósito orgânico-cerâmico, no qual as partículas de alumina se encontram ancoradas, mediante os sais carboxilatos, à uma matriz orgânica rígida, constituída pelas cadeias orgânicas de maior peso molecular, menos voláteis, que se entremeiam formando ligações cruzadas. Este processo é limitado pela difusão do oxigênio da atmosfera para o interior da peça cerâmica e, portanto, é

¹²Dicumil peróxido.

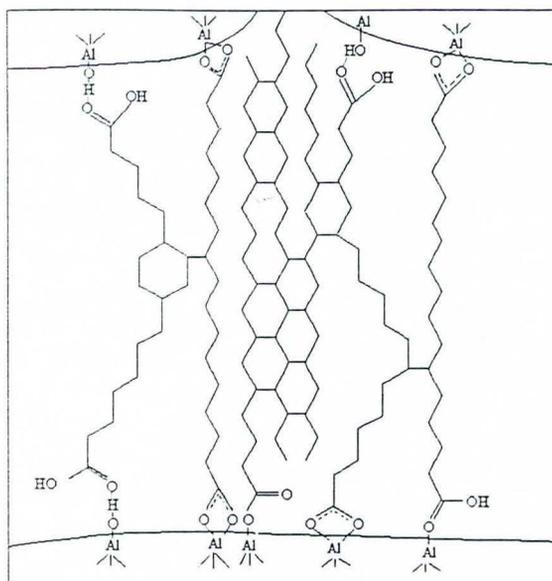


Figura 5.47: *Ilustração esquemática, exibindo o ancoramento entre as partículas de pó cerâmico por meio da matriz orgânica enrijecida por ligações cruzadas.*

restrito à superfície da mesma, que fica enrijecida em relação ao interior, promovendo uma contração diferenciada da peça e dificultando a remoção dos ligantes [110].

No caso de peças com maior seção transversal, a formação desta casca dura deve ser evitada, seja fazendo a extração dos ligantes sob vácuo ou atmosfera inerte, seja prolongando o patamar de queima a uma temperatura inferior, de cerca de 170°C.

Finalmente, deve-se dizer que a obtenção de peças cerâmicas espessas de alumina submicrométrica só foi possível a partir do momento em que se evitou a formação da casca dura descrita nesta seção. Assim, o estudo do mecanismo de enrijecimento da superfície de peças cerâmicas moldadas por injeção demonstra, mais uma vez, como um estudo de ciência básica pode fornecer subsídios fundamentais para a solução de problemas tecnológicos.

Capítulo 6

CONCLUSÕES

O processo de *LPIM*, utilizado neste trabalho, é bastante interessante para a conformação de peças complexas, sendo barato e relativamente simples, mas apresenta sérias dificuldades na etapa de remoção dos ligantes, principalmente quando se utilizam pós cerâmicos finos. Para utilizarmos com sucesso este método de conformação com alumina submicrométrica, foi desenvolvida neste trabalho uma formulação à base de ceras. Foi necessário também otimizar tempo de injeção e mistura, pressão de injeção, lubrificação e refrigeração dos moldes e também desenvolver moldes para que a injeção fosse bem sucedida.

A técnica de radiografia convencional foi utilizada para observar qualitativamente a presença de macrodefeitos em peças a verde. Estes macrodefeitos desapareceram quando os parâmetros de injeção, como tempo, temperatura e pressão foram otimizados.

Peças com formas complexas, com espessuras entre 5 mm e 7 mm, produzidas por *LPIM*, apresentaram alta densidade final, sem a presença de defeitos. Adicionalmente, não apresentaram maiores problemas na extração dos ligantes, o que significa que a formulação desenvolvida é adequada para a injeção a baixa pressão da maioria das peças utilizadas na indústria têxtil. No entanto, peças com seção maior (acima de 10 mm) apresentaram rachaduras após a extração dos ligantes convencional e sinterização.

Para avaliar em que medida a não-uniformidade das peças a verde, após a injeção, poderia estar relacionada ao aparecimento de defeitos nas etapas posteriores do processo, foi desenvolvido um método para avaliar a distribuição de pó cerâmico, em peças a verde,

baseado na absorção de radiação X e γ . Este método permitiu determinar a concentração de Al_2O_3 em uma peça a verde com uma incerteza de 1% em peso. Os resultados obtidos demonstram que a não-uniformidade na distribuição da alumina em peças cerâmicas a verde, é insignificante, e não pode ser responsável pelos problemas observados na etapa de extração dos ligantes, esta sim a etapa mais crítica da produção de peças cerâmicas por *LPIM*.

Para a remoção dos ligantes das peças espessas, foi testado o método de extração por fluxo capilar convencional em leito de pó. Após exaustivos ensaios a partir de resultados de análise térmica, concluiu-se que era necessário extrair o ligante presente na peça em maior quantidade (parafina), em um longo patamar de 34 horas a 170°C , para que as peças mais espessas (com cerca de 10 mm de espessura) pudessem ser obtidas sem defeitos.

Com o objetivo de reduzir o tempo de extração de ligantes, que é a etapa mais longa do processo de produção de peças por moldagem por injeção, foi desenvolvido neste trabalho um novo método de remoção de ligantes, por extração parcialmente isostática. Neste método, o corpo a verde é envolvido em pó cerâmico, submetido a vácuo e compactado pela ação da pressão externa que atua sobre o pó, através de uma membrana polimérica. As peças espessas de alumina submicrométrica A-1000SG, com tamanho de partícula médio em torno de $0,4 \mu\text{m}$, tiveram boa parte de seus ligantes extraídos neste sistema, em apenas 8 horas, sem a formação de bolhas. A programação de temperatura do forno otimizada para este sistema consiste em remover os ligantes em um patamar a 170°C , durante 3 horas, seguido de aumento para 250°C . Obteve-se assim, após a sinterização, peças espessas de alumina submicrométrica, livres de defeito, com considerável redução de tempo de extração e, por conseguinte, dos custos de produção.

O método de remoção parcialmente isostática de aditivos mostrou um grande potencial para a produção de cerâmicas e deverá ser aperfeiçoado, principalmente no que se refere ao emprego de pressões mais elevadas de compactação do pó, otimização da programação do forno e distribuição das peças dentro da célula.

Durante a queima de peças cerâmicas, em leito de pó convencional, observou-se a formação de uma casca fina superficial, escura e dura entre 200°C e 250°C . A formação

desta película é acompanhada do aparecimento de “veios” na superfície das peças, durante a queima, que vão se transformar em rachaduras na etapa de sinterização. O constante aparecimento deste tipo de defeito impedia, na prática, a obtenção de peças cerâmicas de parede espessa, de boa qualidade.

A dureza medida na superfície das peças queimadas ao ar atingia um máximo em torno de 250°C, o que coincidia com o aparecimento de novas bandas no espectro de absorção no infravermelho. Estas observações se restringiam à superfície das peças, pois o mesmo não acontece no centro da amostra. De fato, a diferença de dureza entre a superfície e o interior das amostras queimadas ao ar, a 250°C, era muito grande. Este efeito de endurecimento da superfície das amostras não foi observado no sistema extração de ligantes parcialmente isostático, sob vácuo, nem quando as amostras eram queimadas em atmosfera inerte.

Concomitantemente com a formação desta película dura, observou-se, por meio de análises de fluorescência de raios X por dispersão em energia, que o teor de carbono nas peças queimadas ao ar é maior na superfície, em comparação com o meio das peças, e acompanha de perto o perfil de dureza. Este acúmulo de carbono deve-se à migração dos ligantes para a superfície da peça e sua degradação oxidativa, que provoca o aumento da proporção de carbono para hidrogênio (C:H) nos resíduos carbonáceos de cor escura, possivelmente ricos em espécies gráficas, que se formam na superfície. Através de imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura, pôde-se ver claramente o acúmulo de ligante na borda das peças queimadas ao ar a 250°C.

O conjunto de resultados obtidos neste trabalho, especialmente as medidas de absorção no IV, demonstraram que a etapa crucial no processo de extração dos ligantes ocorre entre 200°C e 250°C. Nesta temperatura, as frações mais voláteis dos ligantes orgânicos já evaporaram. A superfície das peças, enriquecida nas frações mais pesadas dos ligantes, e portanto, mais difíceis de evaporar, fica sujeita à formação de *cross-linking* entre as longas cadeias carbônicas. Estas reações de *cross-linking* são promovidas pela presença do radical hidroperóxido e seus radicais secundários, formados durante a degradação oxidativa dos ligantes e, também, pelos ácidos carboxílicos, presentes em grande quantidade.

A análise dos espectros de absorção no IV mostrou que a degradação dos ligantes, e da parafina em particular, se dá com a formação de ácidos carboxílicos. Estes ácidos reagem com os grupos hidroxila na superfície das partículas de alumina, formando sais. Como resultado, temos um compósito orgânico-cerâmico, no qual as partículas de alumina se encontram ancoradas, mediante os sais carboxilatos, à uma matriz orgânica mais rígida, constituída pelas cadeias orgânicas de maior peso molecular, menos voláteis, que se entrecruzam. Este processo de endurecimento da matriz orgânica é limitado pela difusão do oxigênio da atmosfera para o interior da peça cerâmica e, portanto, é restrito à superfície da mesma.

No caso de peças com seções espessas, a formação desta casca dura deve ser evitada, prolongando o patamar de queima a uma temperatura inferior, de cerca de 170°C, na qual o processo de endurecimento da superfície tem sua cinética muito reduzida, ou fazendo a extração dos ligantes sob vácuo ou atmosfera inerte.

A concretização do objetivo tecnológico deste trabalho, qual seja, a produção de cerâmicas avançadas de formas complexas por *LPIM*, envolveu um extenso trabalho experimental e só foi possível graças a um cuidadoso estudo científico do processo de degradação dos ligantes. Em particular, o problema da produção de peças de cerâmica com formas complexas, com alumina submicrométrica e seção transversal larga, só pôde ser resolvido a contento após um minucioso estudo da degradação oxidativa dos ligantes orgânicos em alta temperatura. Este estudo permitiu propor alternativas para a extração dos ligantes, e resultou na produção de peças íntegras e livres de defeitos após a sinterização.

Neste trabalho, o desenvolvimento da tecnologia de produção de peças cerâmicas por *LPIM*, aliado ao estudo científico do mecanismo de degradação oxidativa do VO, deu-se no contexto da contínua busca de excelência na pesquisa acadêmica, visando atender a demanda do setor industrial. Esta é uma questão particularmente atual no Brasil, pois em nosso país, a produção científica geralmente não se reflete numa interação bem sucedida com o setor industrial. É interessante notar que justamente esta questão foi a tônica da recente Conferência Nacional de CT&I, promovida pela Academia Brasileira de Ciências e pelo Ministério da Ciência e Tecnologia, em Brasília, no mês de setembro de 2001 [126].

O processo de *LPIM* como um todo, mostrou-se robusto, econômico e permitiu a produção de milhares de peças, com as mais variadas formas. A tecnologia desenvolvida neste trabalho está permitindo suprir parcialmente a demanda nacional por peças de cerâmica de alta tecnologia, que estão sendo produzidas por *LPIM*, com alumina submicrométrica de alta pureza. Isto nos leva a concluir que, pelas suas características, como baixo custo, robustez e flexibilidade, o processo de *LPIM* é adequado para a implantação mesmo em empresas de pequeno capital, que poderiam suprir em grande parte a demanda nacional por peças cerâmicas de alta qualidade e formas complexas. A análise de viabilidade econômica deste processo, bem como da demanda do mercado nacional por peças de cerâmica avançada, constituem objetivos para estudos futuros.

Sobre o aspecto científico, o estudo minucioso do processo de extração dos ligantes permitiu propor um mecanismo responsável pelo enrijecimento da superfície das peças cerâmicas, que dificultava sobremaneira a obtenção de peças espessas livres de defeitos. A descrição detalhada deste efeito veio preencher uma lacuna na literatura científica especializada.

Dentre os vários outros desenvolvimentos futuros possíveis para este trabalho, seria interessante observar o efeito da inclusão de um aditivo altamente oxidante na mistura do VO, para que ela oxide e enrijeça de forma homogênea, durante a extração dos ligantes, evitando assim o aparecimento de deformações. Também deverá ser aprimorado o processo de extração de ligantes parcialmente isostático, por exemplo, aumentando a pressão externa, visando assim uma extração mais homogênea e mais rápida do VO.

A pesquisa com *LPIM* também pode ser estendida para outros materiais cerâmicos, como ZrO_2 e B_4C . O primeiro constitui uma cerâmica de elevada tenacidade. Já o B_4C apresenta uma série de propriedades interessantes, como baixa densidade e altíssima dureza, propriedades estas que permitem seu uso em blindagens e bicos de jateamento, por exemplo. Esta última aplicação tem despertado o interesse de uma indústria local (CMV), que domina o mercado nacional de equipamentos de jateamento e que atualmente importa peças de B_4C . A produção robusta e de baixo custo de peças de B_4C constitui, portanto, outro objetivo tecnológico a ser perseguido no futuro próximo.

Bibliografia

- [1] DUAİLİBİ FILHO, J., ROCHA, J.C. Cerâmicas de alta alumina. *Inf. INT*, v.20, n.41, p. 19-23, 1988.
- [2] SHAW, H. M., EDIRISINGHE, M. J. Porosity development during removal of organic vehicle from injection mouldings. *J. Eur. Ceram. Soc.*, v. 13, p. 135-142, 1994.
- [3] KIM, W. S., LEE, H. W., SONG, H., KIM, B. H. Pore structure evolution during solvent extraction and wicking. *Ceram. Int.*, v. 22, p. 7-14, 1996.
- [4] GERMAN, R. M. *Powder Injection Molding*. New York: Metal Powder Ind. Fed., 1990.
- [5] BOSE, A. *Advances in Particulate Materials*. Newton: Ed. Butterworth-Heinemann, 1995.
- [6] EVANS, J. R. G., EDIRISINGHE, M. J. Interfacial factors affecting the incidence of defects in ceramic moldings. *J. Mat. Sci.*, v. 26, p. 2081-2088, 1991.
- [7] GARRIDO, L., ACKERMAN, J. Polymeric binder distribution maps in green ceramic by 1H NMR imaging. *J. Mag. Res.*, v. 88, p. 340-353, 1990.
- [8] WANG, P. S., MALGHAN, S. G., DAPKUNAS, S. J., HENS, K. F., RAMAN, R. NMR Characterization of injection-moulded alumina green compacts. Part I - Nuclear spin-spin relaxation. *J. Mat. Sci.*, v. 30, p. 1059-1064, 1995.
- [9] WANG, P. S., MALGHAN, S. G., DAPKUNAS, S. J., HENS, K. F., RAMAN, R. NMR Characterization of injection-moulded alumina green compacts. Part II - T2 - Weighted proton imaging. *J. Mat. Sci.*, v. 30, p. 1069-1074, 1995.
- [10] WANG, P. S., MINOR, D. B., MALGHAN, S. G. Binder distribution in Si₃N₄ ceramic green bodies studied by stray field NMR imaging. *J. Mat. Sci.*, v. 28, p. 4940-4943, 1993.
- [11] HAYASHI, K. KAWASHIMA, K. KOSE, K., INOUE, T. NMR Imaging of advanced ceramics during the slip casting process. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, v. 21, p. 1037-1039, 1988.

- [12] RICHERSON, D. W. *Modern Ceramic Engineering*. New York: Marcel Dekker Inc., 1992.
- [13] MUTSUDDY, B. C., FORD, R. G. *Ceramic Injection Molding*. London: Chapman & Hall, 1995.
- [14] LIU, D.-M., TSENG, W. J. Influence of solids loading on the green microstructure and sintering behaviour of ceramic injection moldings. *J. Mat. Sci.*, v. 32, p. 6475-6481, 1997.
- [15] ZANOTTO, E. D., PANDOLFELLI, V. C. Classificação de materiais cerâmicos. *Cerâmica*, v. 255, p. 16A-20A, 1992.
- [16] VEIGA, M. M., SOARES, P. S. M., SILVA, A. P. da, ALVARINHO, S. B. Estudo do mercado brasileiro de cerâmicas avançadas. *Cerâmica*, v. 239, p. 8A-19A, 1989.
- [17] Disponível em: <www.abceram.org.br> Acesso em: 2 out. 2000.
- [18] VAN VLACK, L. H. *Princípios de Ciência dos Materiais*. São Paulo: Ed. Edgard Blücher, 1970.
- [19] DUAILIBI FILHO, J. Cerâmicas especiais para fins estruturais. *Cerâmica*, v. 34, n. 227, p. 189- 191, 1988.
- [20] MUNRO, R.G. Evaluated material properties for a sintered α - alumina. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 80, n.8, p. 1919-1028, 1997.
- [21] VANVLACK, L.H. *Propriedades dos Materiais Cerâmicos*. São Paulo: Ed. Edgard Blücher/ USP, 1973.
- [22] REED, J. S. *Principles of Ceramic Processing*. 2 ed. New York: John Wiley & Sons Inc., 1995.
- [23] ZORZI, J. E. *Conformação de Cerâmicas de Alta Tecnologia com Formas Complexas*. Porto Alegre: Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PPGEM) -UFRGS, 1996, Dissertação de mestrado.
- [24] WANG, F. F. Y. *Treatise on Materials Science and Technology*. In: *Ceramic Fabrication Processes*. Orlando: Academic Press Inc., 1976. v.9.
- [25] HLAVÁČ, J. *The Technology of Glass and Ceramic - An Introduction*. *Glass Science and Technology*. New York: Elsevier Scientific Publishing Company, 1983. v.4.
- [26] LENK, R., KRIVOSHCHÉPOV, A. P. Effect of surface-active substances on the rheological properties of silicon carbide suspensions in paraffin. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 83, n. 2 p. 273-276, 2000.
- [27] ZORZI, J. E., MODESTO, F., WEINGÄRTNER, W., JORNADA, J. A. H. da, Usinagem a verde como alternativa em conformação de cerâmicas de alta tecnologia.

- In: FEIRA DE TECNOLOGIA CERÂMICA DO C.M.G., 6, 1995, Cocal do Sul (SC). *Anais da IV Feira de Tecnologia Cerâmica do C.M.G.*, 1995.
- [28] ZORZI, J.E., JORNADA, J. A. H. da, Critério de avaliação de usinagem a verde em cerâmicas de alta tecnologia, In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 40, 1996. Criciúma (SC). *Publicado na Revista Cerâmica v. 42, n. 278, p. 810-812, 1996.*
- [29] SLADE, C. E., EVANS, J. R. G. Freeforming ceramics using a thermal jet printer. *J. Mat. Sci. Lett.*, v. 17, p. 1669-1671, 1998.
- [30] MORISSETTE, S. L., LEWIS, J. A., CESARANO III, J., DIMOR, D. B., BAER, T. Solid freeform fabrication of aqueous alumina - Poly(vinyl alcohol) gelcasting suspensions. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 83, n. 10, p. 2409-2416, 2000.
- [31] LEWIS, J. A. Colloidal processing of ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 83, n. 10, p. 2341-2359, 2000.
- [32] SERCOMBE, T. B., SCHAFFER, G. B., CALVERT, P. Freeform fabrication of functional aluminium prototypes using powder metallurgy. *J. Mat. Sci.*, v. 34, p. 4245-4251, 1999.
- [33] SMITH, P. L. Tales of rapid prototypes. *Amer. Machinist*, p. 52-59, 1997.
- [34] BASKARAN, S., MAUPIN, G. D., GRAFF, G. L. Freeform fabrication of ceramics. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, p. 53-58, July 1998.
- [35] LEE, I. S. Development of monoclinic HBO₂ as an inorganic binder of SLS of alumina powder. *J. Mat. Sci. Lett.*, v. 17, p. 1321-1324, 1998.
- [36] HRDINA, K. E., HALLORAN, J. W. Dimensional changes during removal in mouldable ceramic system. *J. Mat. Sci.*, v. 13, p. 2805-2815, 1998.
- [37] KUNRATH NETO, A. O. *Estudo da Sinterização de Cerâmicas em Altas Pressões*. Porto Alegre: Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PPGEM) - UFRGS, 1990. Dissertação de Mestrado.
- [38] GERMAN, R. M. Fundamentals of sintering. In: SAMUEL J. SCHNEIDER JR.(Eds.) *Engineering Materials Handbook. Ceramic and Glasses*. ASM International, 1991. v.4, p. 260-269.
- [39] MANGELS, J. A., TRELA, W. Ceramic components by injection molding. In: MANGELS, J.A., MESSING, G.L. (Eds.) *Advances in Ceramics - Forming of Ceramics*. Columbus: Amer. Ceramic Soc. Inc., 1983. v. 9, p. 220-223.
- [40] GERMAN, R. M., HENS, K. F. Key issues in powder injection molding. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, v. 70, n. 8, p. 1294, 1991.

- [41] NOGUEIRA, R. E. F. Q. *Processing and Properties of Moulded Alumina Bodies*. Uxbridge: Brunel University, UK, 1992. These.
- [42] MANGELS, J. A., Low-pressure injection molding. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, v. 73, n. 5, p. 37-41, 1994.
- [43] TOY, Ç., PALACI, Y., BAYKARA, T. A. New ceramic thread-guide composition via low-pressure injection molding. *J. Mat. Proc. Tech.*, v. 51, p. 211-222, 1995.
- [44] LENK, R. Hot-Moulding - An interesting forming process. *CFI/Ber. DKG*, n. 10, p. 636-642, 1995.
- [45] LIN, S, T., GERMAN, R. M., Interaction between binder and powder in injection moulding of alumina. *J. Mat. Sci.*, v. 29, p. 5207-5212, 1994.
- [46] WARTH, A. H. *The Chemistry and Technology of Waxes*. New York: Reinhold Pub. Corp., 1947.
- [47] KIRK, R. E., OTHMER, D. F. (Eds.) *Encyclopedia of Chemical Technology*. New York: Interscience Inc., 1956. v. 15.
- [48] ELVERS, B., HAWKINS, S. (Eds.) *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Germany: VCH, 1996. A28.
- [49] VANDERBURG, L. E., WILDER, E. A. Aromatic acids of carnauba wax. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, v. 44, n. 11, p. 659-652, 1967.
- [50] VANDERBURG, L. E., WILDER, E. A. The structural constituents of carnauba wax. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, v. 47, p. 514-518, 1970.
- [51] VETTER, R., SANDERS, M. J., MAJEWSKA-GLABUS, I., ZHUANG, L. Z., DUSZCZYK, J. Wick-debinding in powder injection molding. *Inter. J. Powder Metal.*, v. 30, n. 1, p. 115-124, 1994.
- [52] TRUNEC, M., CIHLÁŘ, J. Thermal debinding of injection moulded ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.*, v. 17, p. 203-209, 1997.
- [53] ZHANG, H., GERMAN, R. M., BOSE, A. Wick debinding distortion of injection molded powder compacts. *Inter. J. Powder Metal.*, v. 26, n. 3, p. 217-230, 1990.
- [54] TSENG, W. J., HSU, C. K. Cracking defect and porosity evolution during thermal debinding in ceramic injection moldings. *Ceram. Int.*, v. 25, p. 461-466, 1999.
- [55] EVANS, J. R. G. Particle contact before firing. *J. Eur. Ceram. Soc.*, v.17, p. 161-169, 1997.
- [56] MASIA, S., CALVERT, P. D., RHINE, W. E., BOWEN, H. K. Effect of oxides on binder burnout during ceramics processing. *J. Mat. Sci.*, v. 24, p. 1907-1912, 1989.

- [57] EDIRISINGHE, M. J. Binder removal from moulded ceramic bodies in different atmospheres. *J. Mat. Sci. Lett.*, v. 10, p. 1338-1341, 1991.
- [58] HIGGINS, R. J. *The Chemistry of Carbon Retention During Non-oxidative Binder Removal from Ceramic Greenware*. Cambridge: Massachusetts Institute of Technology, 1990. These.
- [59] HIGGINS, R. J., RHINE, W. E., CIMA, M. J., BOWEN, H. K. Ceramic surface reactions and carbon retention during non-oxidative binder removal: Al₂O₃/Poly(methyl methacrylate) at 20°- 700°C. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 77, n. 9, p. 2243-2253, 1994.
- [60] PINWILL, J. E., EDIRISINGHE, M. J., BEVIS, M. J. Fabrication of aluminium components by injection moulding: role of carbon residue caused by removal of the organic vehicle. *J. Mat. Sci. Lett.*, v. 10, p. 1107-1110, 1991.
- [61] SHAW, H. M., EDIRISINGHE, M. J. A model for the diffusion of organic additives during thermolysis of a ceramic body. *Phil. Mag. A*, v. 72, n. 1, p. 267-280, 1995.
- [62] PATTERSON, B. R., ARIA, C. S. Debinding injection molded materials by melt wicking. *JOM*, p. 22-24, aug. 1989.
- [63] WOODTHORPE, J., EDIRISINGHE, M. J., EVANS, J. R. G. Properties of ceramic injection moulding formulation - Part 3 Polymer removal. *J. Mat. Sci.*, v. 24, p. 1038-1048, 1989.
- [64] WRIGHT, J. K., EVANS, J. R. G. Kinetics of oxidative degradation of injection-moulding vehicle. *J. Mat. Sci.*, v. 26, p. 4897-4904, 1991.
- [65] TRUNEC, M., CIHLÁŘ, J. Removal of thermoplastic binder from ceramic green bodies. *Ceramics-Silikáty*, v. 41, n. 2, p. 67-80, 1997.
- [66] WRIGHT, J. K., EVANS, J. R. G. Removal of organic vehicle from moulded ceramic bodies by capillary action. *Ceram. Int.*, v. 17, p. 79-87, 1991.
- [67] HRDINA, K. E., HALLORAN, J. W. KAVIANY, M., OLIVEIRA A. Chemistry of ethylene vinyl acetate binders. *J. Mat. Sci.*, v. 33, p. 2795-2803, 1998.
- [68] MAJEWSKA-GLABUS, J., ZHUANG, L., VETTER, R., DUSZCZYK, J. Thermal debinding of Fe₃Al-X metal powder compacts. *J. Mat. Sci.*, v. 30, p. 6209-6217, 1995.
- [69] FINN, C. W. Vacuum binder removal and collection. *Int. J. Pow. Metal.*, v. 27, n. 2, p. 127-132, 1991.
- [70] MORISSON, R., BOYD, R. *Química Orgânica*. 8 ed. Portugal: Fundação Calouste Gulbenkian, 1983.

- [71] LEWIS, J. Binder removal from ceramics. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, v. 27, p. 147-73, 1997.
- [72] CIMA, M. J., LEWIS, J. A., DEVOE, A. D. Binder distribution in ceramic greenware during thermolysis. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 72, n. 7, p. 1192-99, 1989.
- [73] SHAW, H. M., EDIRISINGHE, M. J., HOLDING, S. Binder degradation and redistribution during pyrolysis of ceramic injection mouldings. *J. Mat. Sci. Let.*, v. 12, p. 1227-1230, 1993.
- [74] PERCHENKO, A. A., SEROV, V. V., USHKALOVA, G. G. Acceleration of paraffin wax oxidation by use of molecular oxygen. *Chem. Tech. Fuels and Oils*. v. 16, n. (3-4), p. 243-237, 1980.
- [75] PERCHENKO, A. A., SEROV, V. V., USHKALOVA, G. G. Acceleration of paraffin wax oxidation to acids by atmospheric oxygen. *Chem. Tech. Fuels and Oils*. v. 16, n. (1-2), p. 18-21, 1980.
- [76] MARK, H.F. (Ed.) *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. USA: John Wiley & Sons, 1987. v.4.
- [77] KLÖPFFER, W. *Introduction to Polymer Spectroscopy. Polymers/Properties and Applications 7*, Berlin: Springer-Verlag, 1984.
- [78] CARLSSON, D. J., WILER, D. M. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. USA: John Wiley & Sons, 1987. v.4.
- [79] KIRK, R. E. and OTHMER, D. F. (Eds.) *Encyclopedia of Chemical Technology*. USA: John Wiley & Sons, 1980. v.12.
- [80] WRIGHT, J. K., *et al.* Degradation of polyolefin blends used for ceramic injection molding. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 72, n. 10, p. 1822-1828, 1989.
- [81] KIRK, R. E., OTHMER, D. F. (Eds.) *Encyclopedia of Chemical Technology*. New York: Interscience Inc., 1951. v. 7.
- [82] NHALPO, N. S., LUYT, A. S., VOSLOO, H. C. M. Comparison of two curing agents in thermal cross-linking. I. Hard paraffin wax. *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 70, n. 2, p. 1551-1559, 1998.
- [83] URBAN, M. W., GABOURY, S. R., PROVIDER, T. Spectroscopic evidence for styrene homopolymerization during polyester/styrene crosslinking. *Polymer Comm.*, v. 32, n. 6, p. 171-175, 1991.
- [84] NOVAK, S., VIDOVIČ, K., SAJKO, M., KOSMAČ, T. Surface Modification of Alumina Powder for LPIM. *J. Eur. Ceram. Soc.*, n. 17, p. 217-223, 1997.
- [85] CHAN, T. Y., LIN, S. T. Effects of stearic acid on the injection molding of alumina. *J. Am. ceram. Soc.*, n. 78, v. 10, p. 2746-2752, 1995.

- [86] WOLFRUM, S. M., PONJEÉ, J. J. Surface modification of powders with carboxylic acids. *J. Mat. Sci. Let.*, v. 8, p. 667-669, 1989.
- [87] WOLFRUM, S. M. Dry pressing of surface-modified powders. *J. Mat. Sci. Let.*, v. 7, p. 1130-1132, 1988.
- [88] PAPIRER, E., PERRIN, J. M., NANSE, G., FIOUX, P. Adsorption of poly(methyl methacrylate) on an α - alumina: evidence of formation of surface carboxylate bonds. *Eur. Polym. J.*, v. 30, n. 8, p. 985-991, 1994.
- [89] MARK, H. F. (Ed.) *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. USA: John Wiley & Sons, 1981. v. 9.
- [90] ALLINGER, N. L. *et al. Química Orgânica*. Rio de Janeiro: Ed. Guanabara, 1978.
- [91] SMITH, A. L. *Applied infrared spectroscopy - Fundamentals and Analytical Problem-Solving*. New York: John Wiley & Sons, 1979. v. 54.
- [92] BELLAMY, L. J. *The Infrared Spectra of Complex Molecules. Advances in Infrared Group Frequencies*. NY and London: Chapman & Hall, 1980. v. 2.
- [93] SILVERSTEIN, R. M., *et al. Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1994.
- [94] ZORZI, J. E., JORNADA, J. A. H. da, Novo método de remoção de ligantes em peças cerâmicas injetadas a baixa pressão. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 42, 1998. Poços de Caldas (MG). *Anais do 42º Congresso Brasileiro de Cerâmica*, 1998, v.2, pg. 630-633.
- [95] DENT, G, Preparation of samples for IR spectroscopy as KBr disks. Disponível em: <<http://www.teamworks.co.uk/ijvs/volume1/edition1/section1.html>> Acesso em: 30 jul. 1998.
- [96] SHCHEGOLIKHIN, A. Diffuse reflectance for the routine analysis of liquids and solids. Disponível em: <<http://www.teamworks.co.uk/ijvs/volume1/edition4/section1.html>> Acesso em: 30 jul. 1998.
- [97] RABE, T., GOEBBELS, J., KUNZMAN, A. Local resolution density determinations on die pressed green bodies. *Cfi/Ber. DKG*, v. 75, n. 6, p. 19-23, 1998.
- [98] RABE, T., RUDER, T. R., KUNZMAN, A., GOEBBELS, J., WASCHE, R. Characterization of the influence of powder and granules properties on the green body quality by X-ray tomography. In: PROCEEDINGS OF THE 1999 FINE POWDER PROCESSING INTERNATIONAL CONFERENCE, september 20-22, 1999. Edited by PURI, V. M., ADAIR, J. H., KNOBLOCH, C. L., HUANG, C. C. The Pennsylvania State University, USA. 1999.

- [99] LU, K. P., LANNUTTI, J. J. Effect of density gradients on dimensional tolerance during binder removal. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 83, n. 10, p. 2536-2542, 2000.
- [100] WIERSMA, G. X-Ray mass attenuation - section 2. Disponível em: <<http://physics.nist.gov/PhysRefData/XrayMassCoef/chap2.html>> Acesso em: 15 dez. 1998.
- [101] WIERSMA, G. X-Ray mass attenuation. Disponível em: <<http://physics.nist.gov/PhysRefData/XrayMassCoef/ElemTab/213.html>> Acesso em: 15 dez. 1998.
- [102] ZORZI, J. E., PEROTTONI, C.A, JORNADA, J. A. H. da, Determinação da distribuição de material cerâmico em peças a verde por absorção de raios X. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 43, 1999. Florianópolis (SC). *Anais do 43º Congresso Brasileiro de Cerâmica*, 1999.
- [103] BANDYOPADHYAY, G., *et al.* Method of making large cross section injection molded or slip cast ceramic shapes. US Patent 5.030.397, jul. 9, 1991.
- [104] BANDYOPADHYAY, G., *et al.* Method for injection molding and removing binder from large cross section ceramic shapes. US Patent 4.704.242, nov. 3, 1987.
- [105] BANDYOPADHYAY, G., *et al.* Method for fabricating large cross section injection molded ceramic shapes. US Patent 4.708.838, nov. 24, 1987.
- [106] BANDYOPADHYAY, G., FRENCH, K. W. Injection-molded ceramics: critical aspects of binder removal process and component fabrication. *J. Eur. ceram. Soc.*, v. 11, p. 23-34, 1993.
- [107] BANDYOPADHYAY, G., FRENCH, K. W. Effects of powder characteristics on injection molding and burnout cracking. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, v. 73, n. 3, p. 107-114, 1994.
- [108] PINWILL, I. E., EDIRISINGHE, M. J., BEVIS, M. J. Development of temperature-heating rate diagrams for the pyrolytic removal of binder used for powder injection moulding. *J. Mat. Sci.*, v. 27, p.4381-4388, 1992.
- [109] SHAW, H. M., EDIRISINGHE, M. J. Shrinkage and particle packing during removal of organic vehicle from ceramic injection mouldings. *J. Eur. Ceram. Soc.*, v. 15, p. 109-116, 1995.
- [110] ZORZI, J. E., PEROTTONI, C. A., JORNADA, J. A. H. da, Hard-skin development during binder removal from Al₂O₃-based green ceramic bodies. Submetido ao *Journal Materials Science*.
- [111] PRINS, J. F. Cessation of flow between Bridgman anvils. *High Temperatures-High Pressures*, v.15, p. 21-26, 1983.

- [112] SISSON, L.E., PITTS, D. R. *Fenômenos de Transporte*. Rio de Janeiro: Ed. Guanabara, 1988.
- [113] MUHAMMAD, N. Analysis of paraffin wax oxidates by differential infrared spectrometry. *Anal Chem.*, v. 57, p. 1110-1112, 1985.
- [114] EWING, G. W. *Instrumental Methods of Chemicals Analysis*. 5. ed. Singapore: McGrawHill, 1985.
- [115] NAKAMOTO, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. USA: John Wiley & Sons, 1978.
- [116] COLTHUP, N. B., *et al.* *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*. New York: Academic Press, 1975.
- [117] MORTERRA, C. *et al.* Infrared spectroscopic characterization of the α - alumina surface. *J. Chem. Soc. Farad. Trans. I*, v. 72, p. 2722-34, 1976.
- [118] KNÖZINGER, H., RATNASAMY, P. Catalytic aluminas: surface models and characterization of surface sites. *Catal. Rev. - Sci. Eng.*, v. 17, n. 1, p. 31-70, 1978.
- [119] LABANA, S. S. *Chemistry and Properties of Crosslinked Polymers*. USA: Academic Press, 1976.
- [120] BETHLEY, C. E., *et al.* Structural characterization of dialkil aluminium carboxylates: models for carboxylates - alumoxanes. *Organometallics*, v. 16, p. 329-341, 1997.
- [121] CALLENDER, R. L., *et al.* Aqueous synthesis of water- soluble alumoxanes: environmentally benign precursors to alumina and aluminium-based ceramics. *Chem. Mat.*, v. 9, p. 2418-2433, 1997.
- [122] MARKOWITZ, C. *Controllable Reactivity Epoxy Resin Hardeners. Chemistry and Properties of Crosslinked Polymers*. S.S. LABANA (Ed.). USA : Academic Press, 1977.
- [123] BELLAMY, L.J. *The Infrared Spectra of Complex Molecules*. London: Chapman and Hall, 1974.
- [124] ALLEN, G. (Ed.) *Comprehensive Polymer Science - Polymer Reaction*. Great Britain: Pergamon Press, 1989. v. 6.
- [125] LENZ, R. W. *Organic Chemistry of Synthetic High Polymers*. USA: Interscience Publishers, 1967.
- [126] Livro verde. Ministério da Ciência e Tecnologia e Academia Brasileira de Ciências. Disponível em: <http://www.mct.gov.br/Livro_Verde/Default3.htm>. Acesso em 25 de setembro de 2001.

Apêndices

ÍNDICE DOS APÊNDICES

- APÊNDICE A - Lista de abreviaturas e símbolos
- APÊNDICE B - Características típicas das parafinas da Petrobrás
- APÊNDICE C - Peças e moldes
 - 1-Guia-fios complexos
 - 2-Guia-fios variados
 - 3-Molde de latão
 - 4-Moldes de latão
 - 5-Molde de resina epóxi
 - 6-Molde de acrílico
- APÊNDICE D - Procedimento de cálculo usando o software Mathcad.

APÊNDICE A

A - Massa atômica

A - Constante

TGA - Análise termogravimétrica (*thermal gravimetric analysis*)

B - Constante

CIP - Prensagem isostática a frio (*cold isostatic pressing*)

CVD - Deposição química de vapor (*chemical vapor deposition*)

D - Diâmetro da partícula (m)

D_c - Diâmetro da partícula da peça

D_w - Diâmetro da partícula do pó

DRIFTS - Espectroscopia no infravermelho por refletância difusa (*Diffuse Reflection Infrared Fourier Transform Spectroscopy*)

DSC - Análise térmica diferencial de varredura (*Differential scanning calorimetry*)

DTA - Análise térmica diferencial (*Differential thermal analysis*)

E - Energia

EDS - *Energy-Dispersive Spectroscopy*

erfc - Função erro complementar

EVA - Etileno vinilacetato

f - fator de empacotamento das partículas de pó na peça

f_c - Fator de empacotamento do pó na peça

$1-f_c$ - Porosidade da peça

F - Razão de volume de sólido/volume vapor

FTIR - Espectroscopia infravermelha por transformada de Fourier (*Fourier transformed infrared*)

G - Viscosidade (kg/ m s)

Gpa - Gigapascal

HIP - Prensagem isostática a quente (*hot isostatic pressing*)

H - Espessura da peça (m)

H - Dureza

HV - Dureza Vickers (*Vickers hardness*)

IV - Infravermelho

I - Intensidade de um feixe fino de eletrons monoenergéticos

I_0 - Intensidade inicial de um feixe fino de eletrons monoenergéticos

K_{IC} - Tenacidade à fratura

keV - Quiloeleto Volt

L - Comprimento

LPIM - Moldagem por injeção a baixa pressão (*Low pressure injection molding*)

MI - Moldagem por injeção

MPa - Megapascal

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

p - Pressão capilar

P - Pressão ligante/vapor

P - Pressão

P_o - Pressão Externa (ambiente)
 PE - Polietileno
 PEAD - Polietileno de Alta Densidade
 PEBD - Polietileno de Baixa Densidade
 PMMA - Poli(metacrilato de metila)
 PP - Polipropileno
 ppm - Partes por milhão
 PS - Poliestireno
 PTFE - Poli(tetrafluoro etileno)
 PVB - Poli (vinilbutiral)
PVD - Physical vapor deposition (deposição física de vapor)
 T_g - Temperatura de transição vítrea
 T - Temperatura (K)
 t - Tempo (s)
 torr - Torriceli
 UV - Ultra-violeta
 u - Unidade de massa atômica
 VO - Veículo orgânico
 V_i - Volume
 x - Espessura
 x - Profundidade
 Z - Número de fórmulas mínimas por cela unitária
 W - Energia superficial ligante/vapor
 α - Coeficiente de atenuação linear
 α_c - Permeabilidade da peça
 α_w - Permeabilidade do leito
 τ - Tensão de cisalhamento
 γ - Radiação gama
 μ - Coeficiente de atrito interno
 μ/σ - Coeficiente de atenuação de massa
 ρ - Densidade
 $1/\lambda$ - Número de onda
 σ_{tot} - Secção de choque total por átomo
 σ_{ef} - Secção de choque fotoelétrica
 σ_{co} - Secção de choque de espalhamento coerente (Rayleigh)
 σ_{inco} - Secção de choque de espalhamento incoerente (Compton)
 σ_{pares} - Secção de choque de formação de pares elétron-pósitron (e^- , e^+)
 σ_{trip} - Secção de choque de produção de tripletos ($2e^-, e^+$)
 σ_{fn} - Secção de choque fotonuclear
 ω_i - Fração em peso do i -ésimo constituinte
 v_1 - Fração do volume
 η - Viscosidade

APÊNDICE B

Características típicas de parafinas produzidas pela PETROBRÁS

Características	Método	120/125	140/145	170/190
Ponto de Congelamento (°C)	D 938	47	62	80
Ponto de Fulgor (°C)	D 92	208	244	300
Ponto de Fusão (°C)	D 87	48	63	-
Ponto de Fusão (°C)	D 127	-	-	84
Viscosidade a 90°C, cst	D 445	3,49	5,79	-
Viscosidade a 100°C, cst	D 445	2,96	4,9	-
Constituintes de Cadeia Reta, % peso	NFT 60 - 114	82	78	-
Constituintes de Cadeia Ramificada, % peso	NFT 60 - 114	18	22	-
Hidrocarbonetos N° de Carbonos, % peso				
18		0,2		
19		2		
20		7,4		
21		14,1		0,1
22		17,1	0,1	0,2
23		15,5	0,3	0,7
24		12,6	0,9	1,8
25		8,4	1,6	4
26		6,1	3	6,2
27		4	4,4	8,6
28		2,8	6,7	9,2
29		2,1	9,7	10,1
30		1,8	12	8,9
31		1,5	14,1	8,4
32		1,2	14,3	6,9
33		1	11,7	6
34		0,9	8,7	4,9
35		0,7	5,6	4,4
36		0,6 (1)	6,9 (1)	3,6
37				3,2
38				2,6
39				2,3
40				1,8
41				1,4
42				4,7 (2)

(1) Com mais de 35 átomos de Carbono

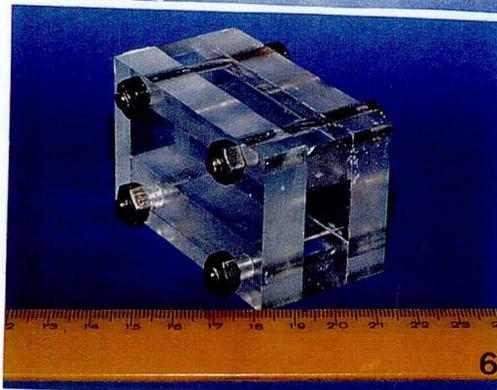
(2) Com mais de 41 átomos de Carbono

(3) ASTM - Método Proposto

Características	Método	120/125	140/145	170/190
Absorbância no Ultravioleta	CFR - 121 - 1156	-	passa	passa
Cinzas	D 482	< 0,0015	< 0,0015	< 0,0015
Cor Saybolt	D 156	mais 12	mais 23	mais 26
Densidade a 20°C, Kg/l	-	0,89	0,91	0,93
Densidade 80/4°C	D 1298	0,763	0,778	-
Densidade 90/4°C	D 1298	-	-	0,793
Destilação (°C) a 760 mmHg	D 1160			
PIE		214	390	295
90%		459	478	-
95%		488	485	-
PFE		488 (96%)	492(96%)	514 (24,0)
Enxofre Total (% peso)	Raio x	0,04	< 0,01	< 0,01
Índice de lodo (g l ₂ /100 g)	D 1959	0,2	0,1	0,2
Índice Refração a 80°C	D 1807	1,426	1,434	-
Índice Refração a 100°C	D 1807	1,419	1,428	1,44
Índice de Acidez Total (mg KOH/g)	D 974	0,01	< 0,01	< 0,01
Número Saponificação (mg KOG/g)	D 94	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Penetração a 25°C (0,1mm)	D 1321	36	14	10

APÊNDICE C





APÊNDICE D

Exemplo do procedimento de cálculo:

$\rho_{Al} := 3.98$ $\rho_L := 0.89$ densidades da alumina e do ligante

$\alpha_{Al0} := 6.168 \cdot \rho_{Al}$ $\alpha_{Al1} := 3.055 \cdot \rho_{Al}$ $\alpha_{Al2} := 1.102 \cdot \rho_{Al}$ coeficientes de atenuação linear da alumina e do ligante

$\alpha_{L0} := .8854 \cdot \rho_L$ $\alpha_{L1} := .5457 \cdot \rho_L$ $\alpha_{L2} := .2632 \cdot \rho_L$

$i := 0..2$

$T_{Am241} := 313$

$I_{Am_i} :=$

241
298
65

$$I_{0_i} := \frac{I_{Am_i}}{T_{Am241}} \cdot 1000$$

$$I_0 = \begin{pmatrix} 769.968 \\ 952.077 \\ 207.668 \end{pmatrix}$$

$I_i :=$

9
108
99

espessura da amostra (em mm):

$j := 0..15$

$p_j :=$

1
3
5
7
9
11
13
15
17
19
21
23
25
27
29
31

$l_j :=$

3.120
3.134
3.144
3.156
3.154
3.162
3.156
3.164
3.161
3.146
3.131
3.127
3.126
3.064
3.032
3.004

$$vs := \text{cspline}\left(p, \frac{l}{10}\right)$$

$x := 0.2$ $pos := 30.4$

$$l_t := \text{interp}\left(vs, p, \frac{l}{10}, pos\right) \quad l_t = 0.302$$

Given

espessura da amostra no ponto da análise

$$\alpha_{Al0} \cdot x + \alpha_{L0} \cdot (l_t - x) = -\ln\left(\frac{I_0}{I_{0_0}}\right)$$

$$\alpha_{Al1} \cdot x + \alpha_{L1} \cdot (l_t - x) = -\ln\left(\frac{I_1}{I_{0_1}}\right) \quad x : \text{fração 'linear' de alumina}$$

$$\alpha_{Al2} \cdot x + \alpha_{L2} \cdot (l_t - x) = -\ln\left(\frac{I_2}{I_{0_2}}\right)$$

$x > 0$

$a := \text{Minerr}(x)$

conferência:

$$-\ln\left(\frac{I_i}{I_{0_i}}\right) =$$

fração volumétrica de alumina: ligante:

$$\alpha_{Al} \cdot a + \alpha_L \cdot (l_t - a) = \begin{pmatrix} 4.425 \\ 2.204 \\ 0.802 \end{pmatrix}$$

4.449
2.177
0.741

$$\frac{a}{l_t} = 0.584 \quad \frac{l_t - a}{l_t} = 0.416$$

$$w_0 := \frac{\rho_{Al} \cdot \frac{a}{l_t}}{\rho_{Al} \cdot \frac{a}{l_t} + \rho_L \cdot \frac{(l_t - a)}{l_t}} \quad w_1 := \frac{\rho_L \cdot \frac{(l_t - a)}{l_t}}{\rho_{Al} \cdot \frac{a}{l_t} + \rho_L \cdot \frac{(l_t - a)}{l_t}} \quad w = \begin{pmatrix} 0.863 \\ 0.137 \end{pmatrix}$$

fração em massa de alumina
ligante