

LÚCIO CESAR BENITES

**PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE SUBSTRATOS CERÂMICOS DE
ALUMINA USANDO LIGANTE NATURAL.**

**Dissertação submetida ao
Programa de Pós-Graduação em
Engenharia de Minas, Metalúrgica
e de Materiais da Universidade
Federal do Rio Grande do Sul,
como requisito parcial à obtenção
do título de Mestre em Ciência e
Tecnologia dos Materiais,
modalidade Acadêmica.**

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Vânia Caldas de Sousa

Porto Alegre

2021

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

ESCOLA DE ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E DE MATERIAIS

Benites, Lúcio Cesar

Processo de Fabricação de Substratos Cerâmicos de Alumina Usando
Ligante Natural / Lúcio Cesar Benites. – 2021.

106 f.

Orientadora: Vânia Caldas de Sousa.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do
Sul, Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de
Minas, Metalúrgica e de Materiais, Porto Alegre, BR-RS, 2021.

1. Conformação de placas. 2. Substrato cerâmico. 3. Alumina.
4. Borracha natural. 5. Aditivos naturais. I. Sousa, Vânia Caldas de, orient.
II. Título.



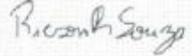
ATA Nº 1645

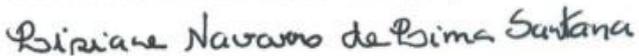
ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Ao vigésimo sexto dia do mês de março de 2021, às catorze horas, em Ambiente Virtual pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul, realizou-se a defesa da Dissertação de Mestrado Acadêmico de **Lúcio Cesar Benites**, intitulada "**Processo de Fabricação de Substratos Cerâmicos de Alumina Usando Ligante Natural**". A Comissão Examinadora, presidida pela orientadora do candidato, Profa. Dra. Vânia Caldas de Sousa (PPGE3M/UFRGS), constituiu-se dos seguintes membros: Prof. Dr. Ricson Rocha de Souza (UNIVATES), Profa. Dra. Camila Ferreira Escobar (UFRB) e Profa. Dra. Lisiane Navarro de Lima Santana (UFCG). Após a apresentação do candidato pela Presidente da Comissão, o mesmo expôs seu trabalho de Dissertação, sendo logo a seguir, arguido pelos membros da Comissão Examinadora. O candidato prestou esclarecimentos sobre sua Dissertação, respondendo às perguntas formuladas. Às 19 horas e 17 minutos, a Comissão Examinadora procedeu ao julgamento do trabalho. Consultados individualmente, os membros da Comissão Examinadora justificaram e emitiram os seguintes pareceres: Prof. Dr. Ricson Rocha de Souza Aprovado, Profa. Dra. Camila Ferreira Escobar Aprovado e Profa. Dra. Lisiane Navarro de Lima Santana Aprovado. Desta forma e de acordo com o regimento interno do PPGE3M a Dissertação foi Aprovada e considerada adequada para a concessão do título de "**Mestre em Engenharia – Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais**". O candidato deve efetuar as correções indicadas pelos examinadores dentro do prazo regimental. A professora Vânia Caldas de Sousa agradeceu aos membros da Comissão Examinadora pela presença e colaboração recebida quando foi lida a presente Ata, que vai assinada por todos os membros da Comissão Examinadora, orientadora e aluno.


Profa. Dra. Vânia Caldas de Sousa


Profa. Dra. Camila Ferreira Escobar


Prof. Dr. Ricson Rocha de Souza


Profa. Dra. Lisiane Navarro de Lima Santana


Lúcio Cesar Benites

A Deus por todas as oportunidades proporcionadas nesta jornada.

À minha mãe Santa Lúcia Benites, minha genitora, protetora e minha maior incentivadora.

Aos amores de minha vida Marcieli e Lucieli Goulart Benites simplesmente por existirem na minha vida e participarem com o apoio incondicional nas horas difíceis.

À Engenheira e Doutora Camila Ferreira Escobar por ter cedido gentilmente os materiais e estudos prévios que serviram de referência bibliográfica e auxílio nas atividades.

Aos Professores Doutores Vânia Caldas de Sousa e Luis Alberto Loureiro dos Santos pela paciência e oportunidade.

Ao Engenheiro Mestre Fernando Machado Guimarães pelo auxílio na formatação técnica da dissertação.

RESUMO

O método de conformação de pós de Alumina para a obtenção de placas cerâmicas com mínima espessura, resistência a fratura e maior tenacidade, tem sido objeto de estudo na aplicação de materiais cerâmicos, utilizados nas indústrias eletrônica e de geração de energia. Os métodos mais usuais para formar peças cerâmicas de espessura fina são: colagem de fita, ou “tape casting”, compactação por rolos “rollcompaction” e prensagem. Para manufatura destas placas cerâmicas de alumina, materiais orgânicos, usualmente sintéticos, são adicionados como ligantes e plastificantes, pois o óxido não possui características de plasticidade. Portanto, tendo em vista obter estas placas com menor impacto ambiental e menor custo, neste estudo foi investigado o efeito do processamento destas placas de alumina, usando ligante natural a base de borracha natural e diferentes métodos de misturas, nas propriedades finais de peças de alumina. A fabricação consiste em quatro etapas: mistura do pó cerâmico e aditivos, prensagem e vulcanização, extração do ligante e sinterização. Três variações de proporção na concentração dos componentes do ligante composto por borracha natural (BN) e parafina (P) foram avaliados: 1:1, 1:2 e 2:3, sendo as últimas proporções mais eficientes em relação a manutenção da integridade das peças após extração do molde de prensagem. Os percentuais de 56, 58, 60, 65 % em volume de pó de Alumina também foram avaliados, sendo os dois primeiros os de melhor aproveitamento quanto à integridade e densidade. Ainda também foi avaliado o método de homogeneização da mistura, utilizando ou não calandra. Inicialmente, com a utilização da calandra as amostras foram desmoldadas com um percentual maior de aproveitamento, mas a medida que o processo foi sendo aprimorado, essa etapa não foi mais considerada relevante. Logo, utilizando o método de conformação por prensagem e aditivos naturais e renováveis, foi possível obter substratos de alumina com espessura abaixo de 0,20mm e densidade acima de 90 % após otimização e controle do processamento. Fundamentalmente após definir a proporção ideal dos aditivos naturais usados como ligantes e plastificantes.

Palavras chave: Conformação de placas. Substrato cerâmico. Alumina, Borracha natural, aditivos naturais.

ABSTRACT

The method of forming Alumina powders to obtain ceramic plates with minimal thickness, fracture resistance and greater tenacity has been the object of study in the application of ceramic materials used in the electronics and power generation industries. The most common methods to form thin ceramic pieces are: tape gluing, or “tape casting”, roller compaction, “rollcompaction” and pressing. For the manufacture of these alumina ceramic plates, organic materials, usually synthetic, are added as binders and plasticizers, as the oxide does not have plasticity characteristics. Therefore, in order to obtain these slabs with less environmental impact and lower cost, this study investigated the effect of processing these alumina slabs, using natural rubber-based binder and different mixing methods, on the final properties of alumina pieces. Manufacturing consists of four steps: mixing ceramic powder and additives, pressing and vulcanizing, extracting the binder and sintering. Three proportion variations in the concentration of the components of the binder composed of natural rubber (BN) and paraffin (P) were evaluated: 1:1, 1:2 and 2:3, with the latter proportions being more efficient in relation to maintaining the integrity of the pieces after extraction from the pressing mold. The percentages of 56, 58, 60, and 65% by volume of Alumina powder were also evaluated, the first two being the ones with the best use in terms of integrity and density. The method of homogenization of the mixture, using or not calender, was also evaluated. Initially, with the use of the calender, the samples were demolded with a higher percentage of utilization, but as the process was being improved, this step was no longer considered relevant. Therefore, using the press forming method and natural and renewable additives, it was possible to obtain alumina substrates with a thickness below 0.20 mm and density above 90% after optimization and control of the processing. Fundamentally after defining the ideal proportion of natural additives used as binders and plasticizers.

Keywords: Conformation of plates. Ceramic substrate. Alumina. Natural rubber. Natural additives.

Lista de Figuras

Figura 1 - Fluxograma de processamento cerâmico. (Adaptado: KOSHIMIZU, 2008)	24
Figura 2 - Demonstração da formação das ligações cruzadas, (Fonte: SANTOS, 2014)	33
Figura 3 – Etapas de decomposição do peróxido dicumila durante o aquecimento (Fonte: SANTOS, 2014).....	34
Figura 4 - Influência do teor de umidade do aglomerado sobre seu rompimento e deformação em baixas pressões (Fonte: AMORÓS, 2000).	36
Figura 5 – (a) Redução da Tg do PVA em função da adição do PEG com umidade relativa constante (b) com a variação da umidade relativa (Fonte: REED, 1995).	39
Figura 6 - Diagrama do processo de laminação. (Fonte: CALLISTER JR., 2002).	42
Figura 7 - Equipamento de tape casting contínuo (Fonte: Reed, 1995).	43
Figura 8 - Prensagem Uniaxial (Fonte: AMORÓS, 2000, p. 23).....	45
Figura 9 - Desenho esquemático do processo de conformação por prensagem a quente. Adaptado [www.dynacer.com]. Disponível Acesso em: 24/06/2016.	46
Figura 10 - Para um compactado de pó, mudanças microestruturais que ocorrem durante a queima. (a) Partículas do pó após a prensagem. (b) Coalescência de partícula e formação de poro à medida em que a sinterização começa. (c) Na medida em que a sinterização se processa.	48
Figura 11 - Sequência de transformações térmicas da alumina. Adaptado (SANTOS, SANTOS, TOLEDO, 2000).....	50
Figura 12 - Representação da estrutura cristalina da alumina. Em vermelho estão os átomos de alumínio e, em cinza, os átomos de oxigênio. Adaptado (PATNAIK, 2003).....	52
Figura 13 - Tipo e função dos aditivos (Fonte: Autor, 2020).	56
Figura 14 – Fluxograma do processo de obtenção de substratos cerâmicos de alumina, (Fonte: Autor, 2020).....	57
Figura 15 - Procedimento de mistura dos componentes, (Fonte: Autor, 2020).	58
Figura 16 - Proporção mássica de borracha natural (BN) e Parafina (P) utilizado nos ligantes (Fonte: Autor 2020).	59

Figura 17 - (a) Placas de aço SAE 1045; (b) Misturas sobre as placas, (Fonte: Autor, 2020).....	60
Figura 18 – Molde de aço SAE 1045 com fita antiaderente, (Fonte: Autor, 2020).	61
Figura 19 – Fita antiaderente Armalon® Adesivado produzida em tecido de fibra de vidro revestido com PTFE Teflon®, (Fonte: https://www.arican.com.br/fita-armalon-ptfe-adesivo-alta-temperatura-0-13mm-x-50mm.html).....	61
Figura 20 – Identificação das espessuras disponíveis nos moldes para prensagem, (Fonte: Autor, 2020).	62
Figura 21 – Distribuição de tamanho de partícula da alumina precursora (Fonte: autor 2020).....	68
Figura 22 – Formato das partículas da alumina (Fonte: Autor, 2020).	69
Figura 23 - Espectros de absorção no infravermelho dos componentes e do ligante.....	71
Figura 24 – (a) amostra 58BN2P3A, com calandra; (b) amostra 58BN2P3B sem calandra; (c) amostra 56BN2P3 com calandra; (d) amostra 56BN2P3 sem calandra (Fonte: autor 2020).....	73
Figura 25 – Placas de metal com a amostra aderida (Fonte: autor, 2020).....	74
Figura 26 — Amostra removida do molde com ondulações na superfície (Fonte: autor, 2020).....	74
Figura 27 – Peças extraídas após a colagem da fita antiaderente e alteração do molde (Fonte: autor, 2020).....	75
Figura 28 - Amostras prensadas (a) 56BN1P1 – 6 íntegras;(b) 56BN1P2 – 9 íntegras; (c) 56BN2P1 – 8 íntegras; (d) 56BN2P3 – 9 íntegras; (e) 58BN1P1 – 5 íntegras; (f) 58BN1P2 – 3 íntegras; (g) 58BN2P1 – 6 íntegras; (h) 58BN2P3 – 7 íntegras.	76
Figura 29 - Amostras conformadas usando a matriz com 10 cavidades após sinterização.	77
Figura 30 - Resistividade elétrica em função da temperatura de ensaio das amostras 60 e 65% vol. Nas combinações BN1P2 e BN2P3.	80
Figura 31 – Maior amplitude da Resistividade elétrica em função do aumento da temperatura de ensaio das amostras 60 e 65% vol. Nas combinações BN1P2 e BN2P3.....	81

Figura 32 – Influência da concentração de alumina e proporção dos componentes do ligante na Densidade aparente (a) 65%; (b) 60%; (c) 58%; (d) 56%.....	82
Figura 33 – Influência da concentração de alumina e proporção de ligantes (BN/P) na Retração Volumétrica.	83
Figura 34 – Micrografia obtida por MEV usando feixe de elétrons secundários das amostras (a,b)56BN2P1 – 5.000X e 15.000X respectivamente; (c,d)56BN1P1– 5.000X e 15.000X, respectivamente, (e,f) 56BN2P3 – 5.000X e 15.000X respectivamente e (g, h) 56BN1P2 – 5.000X e 15.000X, respectivamente	84
Figura 35 – Micrografia obtida por MEV usando feixe de elétrons retroespalhados das amostras – 5.000X (a)56BN2P1; (b) 56BN1P1; (c)56BN2P3 (d)56BN1P2.	85
Figura 36 – Ensaio de Flexão das amostras com 56% de vol. de pós de alumina: (a) 56BN1P2, (b) 56BN2P3.	87
Figura 37 – Ensaio de Flexão das amostras com 58% vol. de pós de alumina e valores máximos de resistência a flexão ultrapassando 100MPa: (a) 58BN1P2 e (b) 58BN2P3.....	88
Figura 38 – Comparação da tensão de ruptura entre as amostras de Al ₂ O ₃ - 58BN1P1	89
Figura 39 – Estatística de Weibull na avaliação da tensão de ruptura a flexão da amostra 58BN1P1.	91
Figura 40 – Preparação para ensaio de Flexão das amostras sinterizadas.....	91
Figura 41 – Molde de prensagem com diâmetro de 23,70mm.	103
Figura 42 – Amostras “a verde” produzidas com o molde de diâmetro 23,70mm.	104
Figura 43 – Uso do micrômetro para demonstrar a espessura das amostras abaixo de 0,15mm (Fonte: autor, 2020).	104
Figura 44 - Amostras conformada entre duas chapas metálicas sem furos e sem fita antiaderente.....	105
Figura 45 - Amostras conformadas usando o molde de diâmetro 23,70 mm após sinterização.	105
Figura 46 – Amostras translúcidas conformadas entre duas placas metálicas e sinterizadas com espessuras de 0,15 mm (Fonte: Autor, 2020).	106

Figura 47 – Amostras sinterizadas com espessuras acima de 0,20mm e arestas onduladas na superfície (Fonte: Autor, 2020). 106

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Composição típica da borracha natural.....	31
Tabela 2 – Aditivos empregados industrialmente na prensagem de massas... 38	
Tabela 3 – Processos usados para obter substratos cerâmicos por ordem cronológica.....	41
Tabela 4 - Propriedades físicas e mecânicas, a temperatura ambiente, da α -alumina sinterizada.	53
Tabela 5 - Aditivos utilizados na mistura da alumina em pó e sua função.	56
Tabela 6 - Proporção mássica de borracha natural (BN) e Parafina (P) nos ligantes onde a razão entre BN/P varia de 0,75 a 0,25: BN2-P1 (0,75), BN1-P1 (0,5), BN2-P3 (0,33) e BN1-P2 (0,25).	59
Tabela 7 - Tabela de composição das misturas com e sem o processo de calandragem.....	63
Tabela 8 - Identificação das amostras submetidas a caracterização elétrica... 79	
Tabela 9 - Relação entre Densidade e o tamanho de grão encontrado.	86
Tabela 10 - Densidade aparente e média e resistência a flexão.....	87
Tabela 11 - Resultados de tensão máxima de flexão obtidos nas amostras de Al_2O_3 - 58BN1P1	90

LISTA DE SIGLAS

<i>AE</i>	<i>Ácido Esteárico</i>
<i>ASTM</i>	<i>American Society for Testing and Materials</i>
<i>BN</i>	<i>Borracha Natural</i>
<i>PD</i>	<i>Peróxido de Dicumila</i>
<i>MC</i>	<i>Metilcelulose</i>
<i>HEC</i>	<i>Hidroxietilcelulose</i>
<i>CMC</i>	<i>Carboximetilcelulose</i>
<i>PVA</i>	<i>Polivinilálcool</i>
<i>PVAc</i>	<i>Polivinilacetato</i>
<i>PVB</i>	<i>Polivinilbutiral</i>
<i>PMMA</i>	<i>Polimetilmetacrilato</i>
<i>PEG</i>	<i>Poli(glicol etilênico)</i>
<i>PEG</i>	<i>Polietilenoglicol</i>
<i>DOP</i>	<i>Ftalato de dioctila,</i>
<i>DCP</i>	<i>Peróxido de dicumila</i>
<i>Pf</i>	<i>Fluência</i>
<i>So</i>	<i>Resistência mecânica da fase ligante</i>
<i>PVA</i>	<i>Álcool polivinílico</i>
<i>PEG</i>	<i>Polietilenoglicol</i>
<i>Tg</i>	<i>Transição vítrea</i>
<i>TGA</i>	<i>Análise de termogravimetria</i>

<i>MEV</i>	<i>Microscopia eletrônica de varredura</i>
<i>FTIR</i> <i>Fourier</i>	<i>Análise de espectroscopia de infravermelho com transformada de</i>
<i>MS</i>	<i>Massa seca</i>
<i>MI</i>	<i>Imerso em água</i>
<i>MU</i>	<i>Massa úmida</i>
<i>AA</i>	<i>Absorção de água</i>
<i>PA</i>	<i>Porosidade aparente</i>
<i>DA</i>	<i>Densidade aparente</i>
<i>RL</i>	<i>Retração linear</i>
<i>T</i>	<i>Temperatura</i>
<i>I</i>	<i>Corrente</i>
<i>dc</i>	<i>Corrente contínua</i>
<i>T</i>	<i>Temperatura</i>
<i>A</i>	<i>Área seccional da amostra em contato com o eletrodo</i>
<i>l</i>	<i>Espessura da amostra</i>

LISTA DE SÍMBOLOS

Φ	<i>Fração de pó</i>
Φ_m	<i>Fração crítica de pó</i>
α -alumina	<i>Alumina alfa</i>
β -alumina	<i>Alumina beta</i>
Φ	<i>Fração de pó</i>
Φ_m	<i>Fração crítica de pó</i>
ν	<i>Stretching</i>
δ	<i>Scissoring</i>
ρ	<i>Resistividade elétrica</i>
ρ_G	<i>Compacidade do grânulo</i>
$\rho_{\text{Água}}$	<i>Densidade do fluído de imersão</i>

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	177
2. OBJETIVOS	19
2.1 Objetivo geral	1919
2.2 Objetivos específicos	1919
3. REVISÃO DA LITERATURA.....	20
3.1. Definição e classificação dos materiais Cerâmicos	20
3.2. Propriedades físico-química e aplicações das cerâmicas	21
3.3. Processos de fabricação de material cerâmico	233
3.4. Aditivos do processamento de materiais cerâmico	24
3.4.1. Ligante.....	25
3.4.2. Plastificante	27
3.4.2.1 Parafina	28
3.4.3. Lubrificante.....	29
3.4.3.1 Ácido esteárico.....	29
3.4.4. Aditivos naturais	30
3.5. Vulcanização	ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.2
3.5.1. Agente de vulcanização a base de Peróxido de dicumila (DCP)	3434
3.6. Influência dos aditivos na mistura dos componente.....	35
3.7. Métodos de conformação cerâmica	39
3.7.1. Conformação por rolos a frio (calandragem).....	41
3.7.2. Colagem de fita ("tape casting")	4242
3.7.3. Prensagem	44
3.8. Extração do ligante	47
3.9. Sinterização	47
3.10. Alumina (Al ₂ O ₃)	49
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	5555
4.1 Materiais.....	5555
4.2 Métodos.....	ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.6
4.2.1 Homogeneização e mistura	5858
4.2.2 Processamento e vulcanização	5960

4.2.3 Extração térmica do ligante.....	6363
4.2.4 Sinterização	6364
4.3 Caracterização das matérias-primas e dos ligantes	64
4.4 Caracterizações das amostras sinterizadas.....	6464
4.4.1 Densidade	64
4.4.2 Retração linear e volumétrica	666
4.4.3 Microestrutura	666
4.4.4 Resistividade elétrica.....	66
4.4.5 Propriedades mecânicas	6767
4.4.5.1 Ensaio de flexão a 3 pontos	67
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	6868
5.1 Caracterização das matérias primas	6868
5.1.1 Caracterização da Alumina.....	6868
5.1.2 Caracterização dos componentes da mistura (ligante)	69
5.2 Efeito da concentração de alumina na resistência das amostras durante processo de prensagem e vulcanização.....	7171
5.3 Avaliação do efeito da calandragem no processo de mistura e conformação dos pós- modelo A.....	7272
5.4 Otimização do processo de conformação por prensagem.....	7373
5.5 Sinterização das amostras	7777
5.6 Caracterização das Amostras após Sinterização	78
5.6.1 Resistividade elétrica.....	8678
5.6.2 Densidade aparente	81
5.6.3. Retração Volumétrica.....	82
5.7 Microestruturas das amostras sinterizadas.....	8383
5.8 Propriedade mecânicas – ensaio de flexão.	8686
6. CONCLUSÕES	933
APÊNDICE.....	103

1. INTRODUÇÃO

O processo de conformação de pós para a obtenção de substratos cerâmicos com mínima espessura tem sido o foco do processamento de cerâmicas nas indústrias eletrônicas e de geração de energia por seu comportamento isolante, refratariedade e inércia química. O óxido de alumínio (Al_2O_3), é muito procurado para pesquisas e desenvolvimentos para essa utilização, por ser isolante e também devido às suas características de estabilidade mecânica, térmica, alta taxa de constante dielétrica, resistência a corrosão e alta aderência a diversos tipos de materiais.

A produção de filmes finos de cerâmica geralmente difere-se entre si em muitas opções de fabricação e utilização, bem como nos equipamentos disponíveis no mercado. Devido a essas diferentes características, cada processo é empregado e desenvolvido de acordo com o que se quer obter de característica final das peças.

Diversas técnicas de conformação cerâmica com e sem processamento visco-plástico, tais como: compactação por rolos "*rollcompaction*", moldagem por fitas "*tape casting*", "*aqueous tape casting*", "*gel tape casting*", extrusão e prensagem têm sido utilizadas para formar peças cerâmicas de espessura fina (KRISHNAN, 2019; SILVA, 2020; STASTNY, 2020; TRUNEC, 2021).

Dentre os vários produtos cerâmicos que podem ser produzidos por estes processos, principalmente o "*tape casting*", estão capacitores de multicamadas de titanato de bário, multicamadas de alumina, de nitreto de alumínio e de vitrocerâmica, substratos eletrônicos e eletrólitos planares para células a combustível de óxido sólido. O funcionamento destes dispositivos com elevado desempenho depende da existência de uma fina camada de material isolante ou semicondutor depositada sobre diferentes tipos de substratos, que podem ser isolantes, semicondutores ou condutores.

Embora existam vários processos, ainda existem limitações relacionados à obtenção de peças com dimensões menores que 250 μm de espessura, mantendo qualidade superficial e baixo custo de processamento (HOTZA, 1997; KRISHNAN, 2019; SILVA, 2020; STASTNY, 2020; TRUNEC, 2021). Além disso,

processos mais econômicos e sustentáveis tem sido desenvolvido e despertado interesse de pesquisa nos últimos anos (DIAS, 2008).

Portanto, pesquisas em otimização das técnicas já existentes e o desenvolvimento de novas tecnologias sustentáveis são de interesse para as indústrias do setor.

O processamento visco-plástico por prensagem tem despertado particular interesse por permitir a produção de peças cerâmicas de modo simples e economicamente viável, ao contrário de outras técnicas mais sofisticadas que muitas vezes envolvem equipamentos complexos, reagentes tóxicos e alto custo de produção. Apesar da simplicidade da técnica e do grande interesse econômico despertado para a aplicação da mesma em processos industriais, existem poucas informações reportadas na literatura sobre as principais variáveis envolvidas, ainda mais se referindo ao comportamento reológico de massas plásticas cerâmicas e sua influência direta no processamento, além das características físicas e dos substratos produzidos (PARDO, 2006; SANTANA, 2002; KAYA, 2002).

É importante ressaltar que para a manufatura de placas cerâmicas de alumina, ítria, zircônia e etc., considerados sistemas “óxido puro”, devido ausência de matéria-prima inorgânica plástica, são necessárias a adição de grandes quantidades de materiais orgânicos que são ligantes e plastificantes. Necessitando ainda da adição de um solvente para proporcionar adequada plasticidade e elasticidade e uma longa etapa para a remoção desses compostos.

Portanto, este trabalho tem como propósito obter substratos de alumina por conformação por prensagem com espessuras abaixo de 0,20 mm e com alta densidade usando aditivos naturais de fontes renováveis e menos agressivos ao meio ambiente, tal como como a Borracha Natural.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

O objetivo desta dissertação foi avaliar os efeitos da utilização dos aditivos oriundos de fontes renováveis à base de borracha natural na obtenção de substratos cerâmicos densos através do processo de conformação por prensagem uniaxial. E para atingir este objetivo, foram analisadas duas formas de homogeneização da mistura, sendo inserida a calandragem em um dos fluxos do processo.

2.2 Objetivos específicos

Procurou-se atingir este objetivo através do estudo da (i) influência dos percentuais de ligantes, plastificantes, lubrificantes, e aditivos naturais, componentes utilizados nas condições de processamento, (ii) determinação do processo de homogeneização da mistura entre o pó cerâmico e os aditivos, (iii) verificação da quantidade de pó a ser utilizado e a influência nas propriedades físico-químicas finais da amostra, (iv) análise e caracterização das placas após sinterização.

3. REVISÃO DA LITERATURA

O estudo dos materiais dentro das Engenharias se faz presente no momento em que tais materiais estão modificando a *práxis* dentro de várias Ciências. Neste contexto os materiais cerâmicos, a Alumina se destaca nos seus diferentes usos e características. Portanto, a seguir será apresentada uma breve revisão referente as características, estrutura, e processamento de materiais cerâmicos isolantes dando ênfase a Alumina. Informações essenciais no decorrer do desenvolvimento deste estudo tendo em vista alcançar o conhecimento necessário para desenvolver o processo de fabricação de placas cerâmicas de fina espessura. Veja-se então os conhecimentos, bibliografia e estudos a seguir.

3.1. Definição e classificação dos materiais Cerâmicos

A palavra cerâmica é derivada do grego, *keramikos*, e tem como significado “matéria-prima queimada”. A cerâmica é um material formado por materiais metálicos e não metálicos, unidos por ligações iônicas e covalentes ou ambas. (CALLISTER JR, c2016).

São compostos entre elementos metálicos e não-metálicos: eles são muito frequentemente óxidos, nitretos e carbetos. A larga faixa de materiais que caem dentro desta classificação inclui cerâmicas que são compostas de minerais de argilas, cimento e vidro. Estes materiais são tipicamente isolantes à passagem de eletricidade e de calor, e são mais resistentes a altas temperaturas e ambientes rudes do que metais e polímeros. Com relação ao comportamento mecânico, cerâmicas são duras, mas muito frágeis. (CALLISTER JR, c2016).

Existem outras definições referente a materiais cerâmicos. De acordo com VAN VLACK (1973):

Os materiais cerâmicos contem fases que são compostos por materiais metálicos e não metálicos, onde os poucos elétrons de valência de um átomo metálico podem ser removidos e dados para átomos não-metálicos ou grupos de átomos, cujas últimas camadas estão quase completas e que os átomos não-metálicos podem também compartilhar elétrons por covalência. Estas fases podem ser combinações possíveis de átomos metálicos e não-metálicos e podem existir vários arranjos estruturais diferentes para a mesma combinação. Por existir ligações iônicas, possuem uma estabilidade relativamente alta, temperatura de fusão superior à dos metais e outros materiais, conduzindo mal o calor. Também são mais duros e resistentes à

alterações químicas. São usualmente isolantes, porém em temperaturas elevadas podem conduzir eletricidade devido à maior energia térmica. (VAN VLACK, L.H., 1973).

A classificação da cerâmica pode ser apresentada em dois grupos: as cerâmicas tradicionais e as cerâmicas avançadas (conhecidas, também, como cerâmicas de alta tecnologia).

As cerâmicas produzidas pela queima de silicatos e outros materiais naturais como argila e o feldspato, são chamadas de tradicionais, os processos de fabricação atualmente utilizados são: torneamento, extrusão, prensagem e colagem. Como exemplo de aplicação desta cerâmica natural temos materiais convencionais utilizados na indústria da construção e utilidades domésticas como telhas, tijolos, porcelana, louça sanitária e de mesa (CALLISTER JR., 2002).

Por outro lado, as cerâmicas consideradas avançadas ou de alto desempenho e tecnologia, utilizam matérias primas naturais ou sintéticas de elevada pureza e de menor tamanho de partículas. Diferentes técnicas de síntese e processamentos de alto custo são usadas para obtenção dos produtos cerâmicos considerados avançados. Dentre os processos de síntese utilizados, destaca-se o de precipitação controlada, utilizando como base soluções onde nas misturas estejam os elementos químicos para determinar as características desejadas da cerâmica final (BOSCHI 1998). Também são usados processos sol gel, Pechine, síntese por combustão entre outros. Em relação aos processos de conformação, além dos usados para conformar materiais cerâmicos classificados como tradicionais, também são usados processos de conformação mais sofisticados como tape casting, impressão 3d entre outros.

3.2. Propriedades físico-química e aplicações das cerâmicas

Ao longo das últimas décadas, cientistas e engenheiros conseguiram obter informações importantes sobre as características, processamento aplicações dos materiais cerâmicos. Com o desenvolvimento das cerâmicas avançadas, o material natural foi modificado em compostos formados basicamente de óxidos, carbonatos, hidróxidos, carbeto e nitreto e

propriedades singulares puderam ser desenvolvidas e testadas. (RICHERSON, 1992).

Os materiais cerâmicos apresentam várias características de grande interesse para a indústria tecnológica, por esse motivo é largamente utilizado. Dentre estas características estão a alta taxa de dureza e resistência mecânica, capacidade de se manter estável dimensionalmente à altas temperaturas, resistência química à grande maioria dos reagentes, e excelente resistividade elétrica. Estas propriedades são modificadas conforme as características que se deseja obter para o material a ser produzido e para isso é necessário controlar parâmetros como microestrutura, estrutura cristalina, tensões superficiais, tempo, taxas de aquecimento e resfriamento, defeitos e falhas, dimensões da amostra, entre outros, no momento da fabricação (REED, 1995).

A resistência mecânica e estabilidade química dos materiais cerâmicos é diretamente proporcional à estabilidade das forças de atração iônicas entre os seus átomos, o que forma uma estrutura cristalográfica com forças atrativas em todos os eixos tridimensionais. Estas forças de atração formam ligações que podem ser iônicas ou covalentes e ainda ambas, o que proporciona ao material cerâmico esta alta resistência e estabilidade, com um ponto de fusão muito superior aos outros materiais metálicos e orgânicos (ZORZI, 1996). Embora apresentem excelentes propriedades mecânicas, também, tendem a fraturar à temperatura ambiente sem qualquer deformação plástica ao ser submetido a carga de tração. Essa fratura ocorre devido à propagação de trinca na direção perpendicular da carga aplicada e no sentido longitudinal do material. Esse processo ocorre em cerâmicas cristalinas, geralmente através dos contornos dos grãos e dos planos cristalográficos específicos com alta densidade atômica (CALLISTER JR, c2016; REED, 1995).

As propriedades dos materiais cerâmicos favorecem a utilização destes materiais em diversas áreas como: elétricas (como $BaTiO_3$, em capacitores cerâmicos, sensores de temperatura), magnéticas (como $NiFe_2O_4$, utilizada na produção de biodiesel), químicas (como Al_2O_3 , em catalisadores para geração de hidrogênio SiO_2), biológicas (como $ZrO_2-Al_2O_3$ e $\alpha-Al_2O_3$, em implante odontológico), ópticas (como $Al_2O_3-SiO_2$, na transmissão de dados por cabos de fibra ótica), térmicas (como Al_2O_3-SiC na fabricação de Placas para Fornos),

nucleares (como $LaAlO_3$, em aparelhos de dosimetria das radiações), mecânicas e estruturais (como Si_3N_4 , utilizado em ferramentas de corte). (REED, 1995).

3.3. Processos de fabricação de material cerâmico

As tecnologias de produção de cerâmica são utilizadas para desenvolver peças com características particulares como o tamanho, formato, estrutura e complexidade.

Para atender a estas características, pode-se selecionar materiais óxidos ou não óxidos, com ampla faixa de composição química. E as funções das peças obtidas, são totalmente dependentes das suas propriedades, e estas são determinadas pela sua composição química, estrutura atômica e microscópica (REED, 1995).

A fabricação de produtos de cerâmica é definida como uma sequência de transformações que a matéria-prima segue até a obtenção do produto final, com as devidas propriedades e características. Esta sequência de transformações necessita de um grande controle no processamento e dos materiais adicionados para a minimização de defeitos nas microestruturas (REED, 1995). Portanto, o processamento inicia com o beneficiamento da matéria prima até obtenção de um pó contendo partículas com diâmetro médio adequado para ser usado no processo de conformação selecionado. Em aplicações onde se requer um elevado controle de pureza e tamanho de partículas, geralmente são utilizadas matérias primas sintéticas medindo abaixo de 1 μm .

Inicialmente a produção de cerâmica é executada a partir da mistura de um ou mais tipos de matérias-primas com adição de líquidos e aditivos, responsáveis pelas características de fluidez, aglomeração e plasticidade do material inorgânico (REED, 1995), conforme fluxograma apresentado na Figura 1.

O método de conformação depende da composição da mistura e microestruturas específicas, da aplicação, do formato e dimensão do produto final. Em seguida a secagem é responsável pela retirada de todo ou parte do líquido residual introduzido no processo de conformação. O material final é então

submetido a um tratamento térmico com a finalidade de produzir uma microestrutura sinterizada.

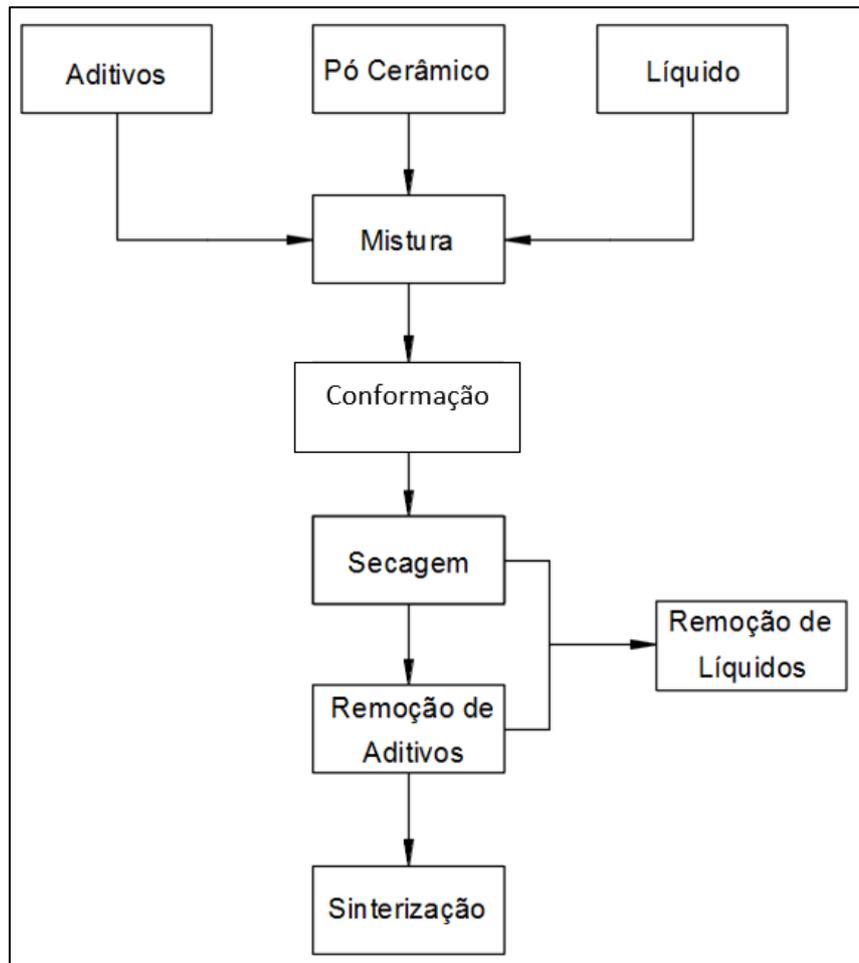


Figura 1 - Fluxograma de processamento cerâmico. (Adaptado: KOSHIMIZU, 2008)

3.4. Aditivos do processamento de Materiais Cerâmicos

Os aditivos são componentes fundamentais e importantes na conformação por prensagem de pós-cerâmicos porque possibilita a obtenção da plasticidade necessária e resistência a verde, entre outras características. A utilização do aditivo correto resulta no comportamento reológico requerido para um determinado sistema cerâmico.

Devido à grande influência da composição química das misturas dos aditivos no processo de conformação de pó cerâmico, estes aditivos são

formados por vários componentes misturados, tais como: polímeros, ceras, dispersantes, lubrificantes, entre outros.

No processamento cerâmico existem vários tipos de aditivos, naturais ou sintéticos, utilizados como ligantes. Entre eles, são usados ligantes derivados da celulose, como metilcelulose (MC), hidroxietilcelulose (HEC) e carboximetilcelulose (CMC), ou ainda ligantes do tipo vinil, como polivinilálcool (PVA) ou polivinilacetato (PVAc). Outros ligantes do tipo vinil são usados em líquidos não-polares, como polivinilbutiral (PVB) ou polimetilmetacrilato (PMMA). Ainda incluem poli(glicol etilênico) (PEG), ceras, amidos e estearatos e peróxidos. A quantidade usada de aditivos orgânicos pode chegar até a 10% ou mais, dependendo do método de conformação e do sistema de ligantes empregados (HOTZA, D, 1997, REED, J.S, 1995).

Em uma composição típica para a prensagem os principais aditivos empregados no processo se dividem em três componentes:

- um ligante primário, que é o componente majoritário da mistura, neste trabalho foi selecionado a borracha natural (BN);
- um auxiliar de plastificação, neste trabalho foi usado a parafina, que possui a função de modificador de fluxo;
- um auxiliar de processamento como ácido esteárico usado neste trabalho, que é um agente molhador entre o pó e o ligante primário.

Neste estudo foi adicionado ainda o peróxido de dicumila que foi responsável pela reticulação da borracha natural (BN) durante a prensagem a quente.

3.4.1. Ligante

Embora empregado em pequenas quantidades, o ligante é um componente fundamental para a conformação por prensagem de pós-cerâmicos, pois promovem a resistência mecânica à verde para que o corpo mantenha a forma até a sinterização, também tem características de plasticidade que têm a função de proporcionar fluidez em materiais compostos de pós isentos de argila

onde a plasticidade é muito reduzida. Os ligantes são apresentados abaixo para conhecimentos dos processos em questão deste estudo.

O ligante (chamando de “binder” na língua inglesa), geralmente sólido, é formado basicamente por compostos poliméricos, ceras, óleo e lubrificantes que tem como objetivo envolver cada partícula do pó durante a etapa conformação, produzindo uma massa que apresente comportamento plástico a alta temperatura, atuando como um veículo temporário que serve para preencher o pó cerâmico no molde e promover fluidez durante o processo. O ligante também tem a função de garantir a integridade física da peça em seu manuseio, que ocorre antes da etapa de sinterização (sinterização e densificação do material conformado), onde é removido totalmente da peça. O ligante providencia ao corpo prensado adequada resistência para o manuseio, e o plastificante modifica o ligante para torná-lo mais flexível. Os lubrificantes reduzem a fricção interpartículas e na parede do molde. Os efeitos combinados dos aditivos permitem que as partículas de pó cerâmico deslizem para um novo arranjo mais empacotado, promovendo pressão equivalente em todas as regiões do granulado cerâmico. Hotza (1997) também define as características dos ligantes como sendo um aditivo que precisa ser compatível com o sistema, auxiliar a estabilização, podendo ainda atuar como lubrificante entre as partículas. Também, se decompor a baixas temperaturas, sem deixar resíduos, e ser efetivo a baixas concentrações (abaixo de 10% em massa). Recomenda-se a utilização de 1% a 3% de ligantes em conformações a seco ou semiseco, e 20% a 30% em conformações por extrusão ou injeção. Embora sejam adicionados em pequenas quantidades em conformações a seco, e que em geral sejam eliminados na etapa de sinterização, os ligantes são essenciais para a redução de defeitos no produto final. Grande parte dos ligantes orgânicos solúveis é de longa cadeia de moléculas poliméricas, com átomos covalentemente ligados. A natureza química das ramificações da cadeia principal determina a solubilidade do ligante. Para a efetiva solubilidade deve-se escolher o solvente de acordo com a afinidade e polaridade, e garantir que ele rompa a conexão das moléculas do ligante. Geralmente os ligantes são solubilizados em água, solventes orgânicos ou dispersados em uma emulsão. A fase líquida facilita a distribuição uniforme de ligante nas partículas.

3.4.2. Plastificante

Os plastificantes constituem-se de cadeias orgânicas de baixo peso molecular que se dissolvem no mesmo líquido que o ligante e após a secagem ficam intimamente misturados. (REED, 1995).

Existem no mercado muitas classes e tipos de plastificantes, com características e propriedades particulares. Os mais comuns são glicóis, como polietilenoglicol (PEG), ftalatos, como ftalato de dioctila (DOP), glicerina, os fosfatados e os poliméricos, à base de poliésteres. Geralmente, a quantidade de plastificante é menor ou igual ao conteúdo de ligante e a relação ligante/plastificante pode ser determinada através de estudos experimentais para cada sistema. Outros resultados experimentais mostram que a adição de plastificante aumenta a deformação sob tensão reduzindo a resistência à ruptura (HYATT, 1986, MORENO, 1992, HOTZA, 1997).

A parafina, como plastificante, foi utilizada como componente secundário com a finalidade de promover fluidez à mistura durante a etapa de prensagem, e assim como na pesquisa de Escobar (2013) para facilitar a extração do ligante, pois sua remoção ocorre em temperatura inferior à temperatura da Borracha Natural.

A plasticidade é controlada pela quantidade de água ou agente modificador de viscosidade adicionado e é influenciado pela quantidade de água que permanece intercalada entre as pequenas partículas de alumina, a estrutura coloidal da mistura, um valor excessivo desta quantidade pode levar a ruptura. O teor de água ou aditivo presente também influencia o comportamento do corpo durante a secagem e também suas propriedades após queima. Durante a conformação plástica, as partículas coloidais em camadas são orientadas pelas tensões de cisalhamento (PARDO, 2006).

Assim, é imperativo a adição de componentes que possuam condições de agregar plasticidade na massa, como aditivos de materiais orgânicos. A remoção deste material orgânico da massa antes da sinterização do sistema não plástico é muito complexo, assim como a definição da quantidade adicionada para manter a sua densidade a verde antes dessa etapa de queima.

Desta forma, os ligantes têm por finalidade garantir à manutenção da forma do compacto auxiliando na adesão das partículas, em contrapartida os plastificantes aumentam a fluidez do *feedstock* do pó cerâmico. O objetivo de combinarmos ligante e plastificante em uma mistura é minimizar os gradientes de pressão em todo o compacto através da possibilidade que os grânulos e partículas do pó cerâmico tem de deslizar para um novo arranjo mais empacotado (ASHIS E KOUSHIK, 2009).

3.4.2.1. Parafina

As parafinas são subprodutos produzidos a partir do refino do petróleo, a forma mais usual de se encontrar é como uma cera sólida e na cor branca, possui excelente estabilidade química e alta pureza. Constituídas apenas por ligações covalentes simples, saturadas e homogêneas em cadeias lineares ou com poucas ramificações formadas por mais de 18 átomos de carbono, de alta massa molar. Geralmente apresenta densidade de 0,7000 a 0,9000 g/cm³ e ponto de ebulição de 290 °C a 101,325 kPa (MARTIN, 2004 e MUSSER, 1998).

As parafinas são classificadas como microcristalinas que são formadas por cristais pequenos, apresentam altos teores de hidrocarbonetos parafínicos ramificados na faixa de 40 a 55 átomos de carbono, massa molar variando entre 580 kg/kmol e 800 kg/kmol e ponto de fusão entre 60 °C e 95 °C. Parafinas macrocristalinas que são compostas com predominância de cadeias hidrocarbônicas normais parafínicas, contendo de 18 a 40 átomos de carbono, com massa molar entre 250 kg/kmol e 580 kg/kmol e ponto de fusão entre 43 °C e 68 °C, apresentando cristais grandes e bem definidos (MANSOORI, 2003).

A temperatura de fusão da parafina aumenta proporcionalmente ao aumento do número de carbonos na ligação, assim como aumenta a sua massa molar. Dependendo do seu ponto de fusão as parafinas podem ser utilizadas em várias aplicações. As parafinas macrocristalinas, com maior ponto de fusão, são utilizadas para a produção de velas e ceras de polimento e recobrimento de papel e de outros materiais, para conferir impermeabilidade ou proteção. São ainda usadas na impermeabilização de tecidos e de madeira, no recobrimento

de componentes eletrônicos, como isolamento elétrico. As parafinas microcristalinas, de menor ponto de fusão, são usadas como agentes de impermeabilização, em isolamento elétrico, na produção de ceras polidoras, em misturas com borrachas e na indústria de cosméticos (FARAH, 2012).

A parafina não reage com a maioria dos reagentes químicos mais comuns, mas queima rapidamente e por isso é utilizada na mistura de pós cerâmicos para aumentar a fluidez da mistura.

3.4.3. Lubrificante

O lubrificante tem a finalidade de reduzir o atrito entre os grânulos da massa e a parede do molde durante a compactação e reduzir a fricção durante a extração da peça conformada. A adição dos lubrificantes pode ser feita durante a formação dos grânulos ou como recobrimento posterior. Alguns ligantes como: polietilenoglicol e ceras apresentam propriedades lubrificantes. (AMORÓS, 2000).

O ácido esteárico foi utilizado neste trabalho, para melhorar a interação entre os componentes do ligante e as partículas do pó.

3.4.3.1. Ácido esteárico

O ácido esteárico ou ácido octadecanóico ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$) é um ácido graxo saturado com uma cadeia de 18 carbonos ($\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$), assim como a parafina se apresenta na cor branca, sólida e sem odor. Sua temperatura de fusão fica em torno de 73 °C. Embora seja um ácido graxo existente na maior parte das gorduras animais e óleos e gorduras vegetais, é mais abundante nas gorduras animais (aproximadamente 30%) do que nas gorduras vegetais (menos de 5%) (SOLOMONS, 2005).

Quando adicionado na mistura proporciona uma redução do ângulo de contato entre o pó e o ligante, sendo sua função facilitar a homogeneização da mistura e agir como lubrificante nas paredes do molde.

3.4.4. Aditivos Naturais

O ligante estudado neste trabalho foi composto pela borracha natural (BN), a fim de proporcionar resistência mecânica à peça conformada e facilitar a remoção da peça do molde após processamento, devido às suas propriedades elásticas, este ligante foi desenvolvido e utilizado primeiramente na pesquisa de Escobar (2013), trata-se de um material inovador pela sua originalidade e seu componente principal, a borracha natural, é obtido a partir de fontes renováveis.

Para a conformação de peças cerâmicas usando aditivos naturais faz-se necessário a utilização de outros aditivos orgânicos sintéticos para garantir a resistência mecânica a verde das peças durante o processo de conformação e desmoldagem. Segundo Escobar (2013), a utilização da borracha natural (BN) associada a parafina (P), ácido esteárico (AE) e peróxido de dicumila (PD) em concentrações ajustadas para cada tipo de pó, podem garantir a obtenção de uma mistura adequada para os processos de conformação. A seguir será descrita a função e característica destes aditivos.

A borracha natural (BN) é um poli-isopreno extraído da seiva da árvore *Hevea Brasiliensis*, látex. Na sua utilização pode reagir com o enxofre a temperaturas elevadas para formar reticulações, passando de um estado pegajoso e plástico num estado elástico (MORTON, 1989).

Esse material é obtido por coagulação do látex e até o final da década de 1920 foi a primeira e única borracha a ser utilizada, sendo o seu interesse devido ao seu potencial técnico. Os produtos com qualidade mais elevados são obtidos através da coagulação por acidificação, sob condições fabris cuidadosamente controladas (MALAYSIAN RUBBER PRODUCER'S ASSOCIATION, 1984).

Na composição comercial são adicionadas pequenas quantidades, 4 a 9%, de outros constituintes (MORTON, 1989). Dentre os quais, os mais importantes são os antioxidantes naturais e ativadores de vulcanização representados pelas proteínas e ácidos graxos. A composição típica da BN está indicada na Tabela 1.

Tabela 1 - Composição típica da borracha natural.

CONSTITUINTE	PERCENTAGEM
Umidade	0.3 - 1.0
Extrato de acetona	1.5 - 4.5
Proteínas	2.0 - 3.0
Cinzas	0.2 - 0.5
Borracha (hidrocarboneto)	91.0 - 96.0

(Fonte: MORTON,1989)

A borracha natural é um composto químico cis-1,4-poliisopreno, que se apresenta em uma formação polimérica linear com unidades isopropênicas (C₅H₈) repetidas (MALAYSIAN RUBBER PRODUCER'S ASSOCIATION, 1984).

Devido à regularidade da sua estrutura, cristaliza a uma temperatura inferior a -20 °C, variando a velocidade de cristalização com a temperatura e com o tipo de borracha. Na estrutura química da borracha natural existe uma ligação dupla por cada unidade de isopreno; estas ligações duplas e os grupos metilo em posição alfa, são grupos reativos para a reação de vulcanização com enxofre, sendo as ligações duplas “um pré-requisito para a vulcanização com enxofre”. Estas ligações duplas podem, no entanto, entrar em reações adicionais com o oxigênio ou o ozônio para degradar (envelhecer) os compostos (MORTON, 1989).

A indústria da borracha evoluiu muito desde que T. Hancock e Charles Goodyear desenvolveram na década de 1840 as primeiras amostras de borracha natural. As propriedades físico-químicas dessas amostras foram melhoradas com o acréscimo de produtos químicos nas composições, permitindo assim a fabricação de peças. A maioria das peças produzidas com borracha necessitam de um processo de vulcanização com aditivos. Os mais utilizados são enxofre, peróxidos, óxidos metálicos (MORTON M., 1989).

Os produtos vulcanizados de borracha natural possuem propriedades com valores muito interessantes para a indústria, especialmente boa resistência à tração combinada com uma boa elasticidade, boa resistência ao calor até 90

°C, boa flexibilidade a baixas temperaturas em torno de -55 °C e exposta a funções de muitos ciclos, tem uma ótima performance. É muito permeável quando exposta a gases, oxida facilmente em ambientes com agentes oxidantes e não resiste ao ozônio (DA ROCHA et al., 2003).

Devido à sua aderência aos metais, ótimas resistências à fadiga e resiliência e baixa histerese é bastante usada para a fabricação de apoios de borracha.

3.5. Vulcanização

O primeiro processo de vulcanização foi desenvolvido na década de 40 por Charles Goodyear era um processo simples onde a borracha era aquecida em uma mistura com enxofre. Naquela época os processos eram muito longos, duravam em torno de 5 horas, e as peças vulcanizadas envelheciam precocemente. Desde então com o desenvolvimento das indústrias e estudos no setor, ocorreram aperfeiçoamentos nos processos e produtos (SANTOS, 2014).

A vulcanização é um processo a quente onde ocorre uma conversão da macromolécula da borracha em uma estrutura reticulada tridimensional composta por ligações cruzadas que se formam com a adição de um agente com propriedades reticulantes demonstrado na Figura 2. Esta estrutura melhora as propriedades da borracha aumentando a resistência a tração, garantindo ao material uma relativa diminuição à deformação permanente quando submetido à compressão, também aumenta sua resistência às temperaturas extremas, reduzindo a taxa de envelhecimento.

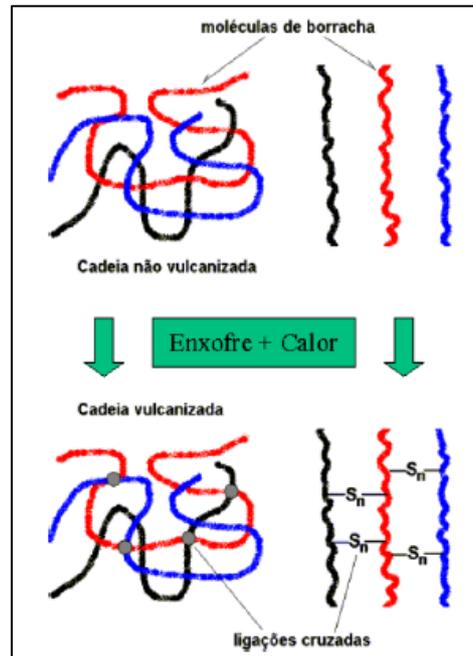


Figura 2 - Demonstração da formação das ligações cruzadas, (Fonte: SANTOS, 2014)

Existem muitos aditivos que podem ser utilizados como agentes reticulantes, o mais utilizado é o enxofre pela sua eficiência em formar os reticulados em pouco tempo. Entre outros agentes usados podemos citar: selênio, telúrio, polissulfetos e peróxidos (LINDE, 2005; SANTOS, 2014).

Durante a temperatura de reticulação ocorre a ruptura da ligação química nas moléculas do peróxido de dicumila, formando assim as ligações cruzadas. Nesse processo, dois radicais que não eram estáveis se separam formando outros dois radicais, um metila e outro um acetofena, conforme demonstrado na Figura 3. Por serem múltiplas as reações desse tipo, é formada assim a estrutura tridimensional de reticulação.

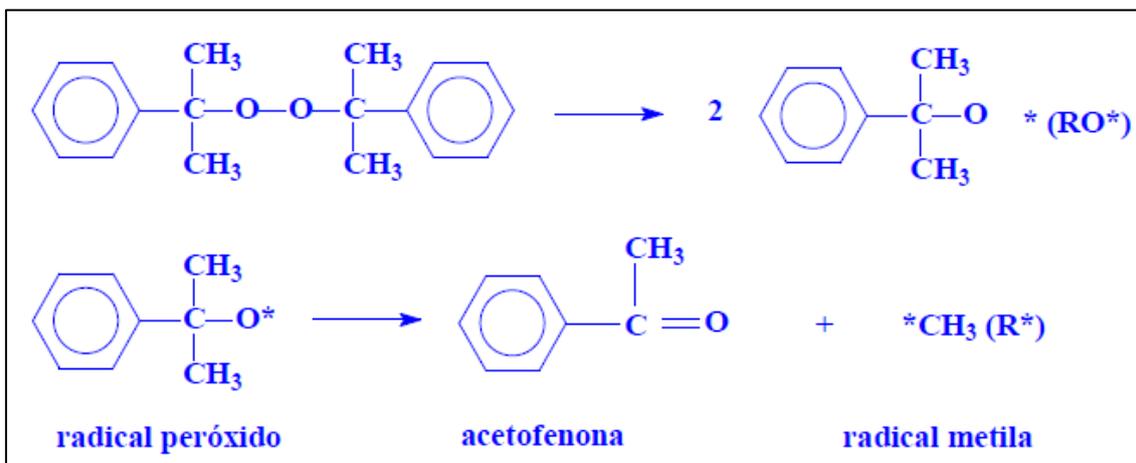


Figura 3 – Etapas de decomposição do peróxido dicumila durante o aquecimento (Fonte: SANTOS, 2014).

Os processos de vulcanização onde são empregados peróxidos orgânicos como agentes de reticulação se destacam por apresentar as seguintes características:

- Velocidade de reticulação à altas temperaturas,
- Balanceamento favorável na relação densidade/propriedades de processo,
- Na preparação, a formulação é simples,
- Estabilidade térmica em altas temperaturas,
- Taxa de envelhecimento reduzida.

Neste estudo o processo de vulcanização foi inserido para permitir a reticulação das moléculas da borracha natural por peróxido de dicumila adicionada à mistura para que as amostras verdes tenham uma maior resistência e elasticidade (SANTOS, 2014).

3.5.1. Agente de vulcanização a base de Peróxido de dicumila (DCP)

A transformação de elastômeros durante o processo de vulcanização tradicional ocorre pela adição de materiais sulfurosos e aceleradores, mas com o aumento da consciência ambiental das indústrias, os materiais a base de

enxofre estão sendo substituídos por agentes reticuladores orgânicos como os peróxidos (LOAN, 1967).

Via de regra, os peróxidos não são agressivos ao meio ambiente, atendem as expectativas técnicas das indústrias de borracha e ainda conferem melhorias ao produto devido ao adicional de qualidade e produtividade. Os peróxidos orgânicos como agente de reticulação foram utilizados inicialmente em meados dos anos de 1910 na antiga União Soviética, porém, utilizava-se peróxido de dibenzoila e o material produzido apresentava baixa resistência a temperaturas mais elevadas (LOAN, 1967).

Em meados dos anos 50 foi desenvolvido um peróxido que tem na sua propriedade resistência a temperaturas entre 160 e 165°C., o Peróxido de Dicumila, que inicialmente foi utilizado para reticulação de borracha de silicone e outros polímeros. O Peróxido de Dicumila tornou-se um peróxido orgânico, comumente utilizado em substituição ao enxofre, apesar do seu odor característico, devido a sua capacidade de cura em um pouco espaço de tempo, além do baixo custo, considerando o seu valor com outros peróxidos orgânicos, para a reticulação / cura de elastômeros e plastômeros, além de ser também utilizado como iniciador de polimerização para o poliestireno e como agente de cura para o poliéster insaturado (LOAN, 1967).

Segundo Escobar (2013), para conformação de alumina pelo método de injeção, usando aditivos naturais oriundos da borracha natural, verificou-se a necessidade de adicionar na mistura, materiais com propriedades lubrificantes e surfactantes como agente de plastificação da mistura. Verificou-se ainda que para a obtenção da massa com adequada plasticidade, maior resistência a verde e facilidade de desmoldagem, é necessário um agente de vulcanização da borracha natural (BN) como o Peróxido de Dicumila (PD).

3.6. Influência dos aditivos na mistura dos componentes

A etapa de mistura e homogeneização dos componentes, matérias primas e aditivos é muito importante durante o processamento dos materiais cerâmicos. É fundamental caracterizar as matérias primas, que serão usadas tendo em vista

estabelecer o tamanho e morfologia das partículas ideal, pureza de cada componente, isto é, ter conhecimento de todas as características físicas e químicas de cada componente. Segundo AMORÓS, 2000, as características dos grânulos, tais como natureza e proporção de ligantes e plastificantes, umidade, estrutura (ocos ou maciços), e compacidade, exercem influência sobre o comportamento mecânico do aglomerado – dureza, resistência mecânica – afetando também o processo de compactação da massa.

É importante ressaltar que os compostos que possuem argila na mistura, que atua como ligante e plastificante, não necessitam de aditivos. Nas composições argilosas a distribuição do tamanho de partícula é maior, sendo maior também a compactação. Como a água presente na mistura serve como plastificante, o comportamento do composto durante o processamento, a compactação, dependem sensivelmente desse teor de umidade. Com o aumento desse teor de umidade ocorre uma redução da resistência mecânica do aglomerado e aumento da plasticidade do material conforme Figura 4 (AMORÓS, 2000).

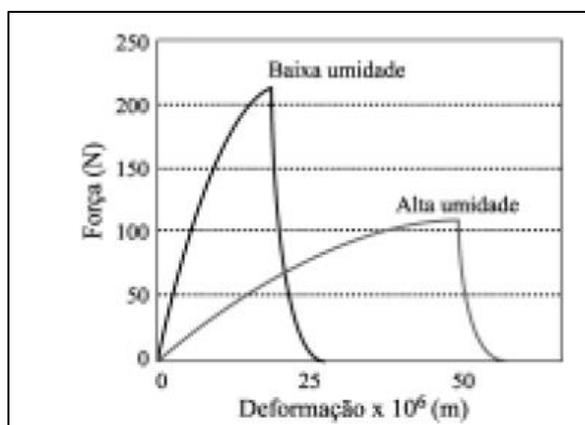


Figura 4 - Influência do teor de umidade do aglomerado sobre seu rompimento e deformação em baixas pressões (Fonte: AMORÓS, 2000).

Segundo estudos de AMORÓS (2000), foi verificada a existência de um valor crítico de umidade em torno de 8% para a compactação de pós pelo processo de prensagem.

Para composições não-argilosas existe a influência da natureza e proporção de mistura dos ligantes e plastificantes. A relação entre o volume da

fase ligante e o volume de particulado do pó nestes compostos pode ser menor de 5%, muito menor do que a apresentada em compostos argilosos, onde a relação entre o volume de água e o volume de pó gira em torno de 20%.

Nesse caso, devido a essa baixa proporção, pode-se supor que o ligante está distribuído nos pontos de contato do particulado. Assim, pode-se determinar aproximadamente o valor de resistência mecânica ou ponto de fluência (P_f) pela Equação 1:

$$P_f = \left(\frac{\rho G}{1 - \rho G} \right) \cdot \left(\frac{V_1}{V_s} \right) \cdot S_o \quad (\text{Eq. 1})$$

sendo:

ρG : a compactidade do grânulo (volume de sólido/volume aparente do grânulo)

$\left(\frac{V_1}{V_s} \right)$: a relação volume da fase ligante/volume de sólido

S_o : resistência mecânica da fase ligante (MPa)

A resistência mecânica da fase ligante, S_o , o seu comportamento mecânico (frágil/dúctil), e o valor máximo de deformação plástica antes da ruptura, dependem ainda da natureza do ligante propriamente dito (por exemplo, álcool polivinílico, PVA), da natureza e quantidade do plastificante (por exemplo, água ou polietilenoglicol, PEG). O polímero, quando isento de plastificante, ou com um baixo teor, é rígido, deforma-se elasticamente em baixas pressões e tem resistência mecânica elevada. À medida em que se aumenta a quantidade de água adsorvida no polímero, seu comportamento vai se tornando cada vez mais plástico, aumentando sua ductilidade e diminuindo sua resistência mecânica, exercendo um efeito significativo na prensagem. A mesma coisa acontece ao se modificar a proporção de PEG em uma mistura PEG-PVA (AMORÓS, 2001).

Conforme já visto anteriormente, os ligantes proporcionam resistência mecânica à verde para as peças. Porém, em uma mistura com pouco ligante, o corpo a verde resultante desenvolve muitas trincas. Na situação oposta, com o aumento do teor de ligante, ocorre um aumento na porosidade.

Os plastificantes reduzem a temperatura de transição vítrea (T_g) do ligante e os lubrificantes reduzem o atrito do particulado entre si e com as paredes do molde, reduzindo a pressão do processamento. Mesmo com o aumento do teor de plastificante na mistura para melhorar a condição de flexibilidade e promover uma redução no índice de porosidade, é um erro adicionar plastificante em demasia, pois ocorre o aumento da distância entre o particulado, e por consequência a redução da densidade a verde (HOTZA, 1995). Na Tabela 2 são descritos os aditivos mais empregados pela indústria cerâmica.

Tabela 2 – Aditivos empregados industrialmente na prensagem de massas.

Produto	Ligante	Plastificante	Lubrificante
Alumina	P.V.A. ^a	Polietilenoglicol ^b	Estearato de Magnésio
Substratos de alumina	Polietilenoglicol ^c	Nenhum	Talco ^d , Argila ^d
MnZn Ferritas	P.V.A. ^a	Polietilenoglicol ^b	Estearato de Zinco
Titanato de Bário	P.V.A. ^a	Polietilenoglicol ^b	
Esteatita	Cera microcristalina, argila ^d	Água	Cera, Talco ^d , Argila ^d
Revestimentos Cerâmicos	Argila ^d	Água	Talco ^d , Argila ^d
Porcelana de mesa	Argila ^d , polisacarídios	Água	Argila ^d
Refratários	Lignosulfatos de cálcio-magnésio	Água	Estearato

Legenda: a = de baixa viscosidade; b = de baixo peso molecular (400); c = de alto peso molecular (20.000); d = de tamanho coloidal.

(Fonte: AMORÓS, 2001)

É durante o resfriamento na T_g que o ligante passa do comportamento elástico para o visco-elástico. Se a temperatura for abaixo da T_g o composto fica com baixa mobilidade e flexibilidade, se estiver acima, se torna flexível e deformáveis. Assim, durante a prensagem é necessário que o composto esteja com a T_g reduzida, em função da umidade (Figura 5), para que seus grãos sejam mais facilmente deformados ou fraturados (BALASUBRAMANIAN, *et al.*, 2002).

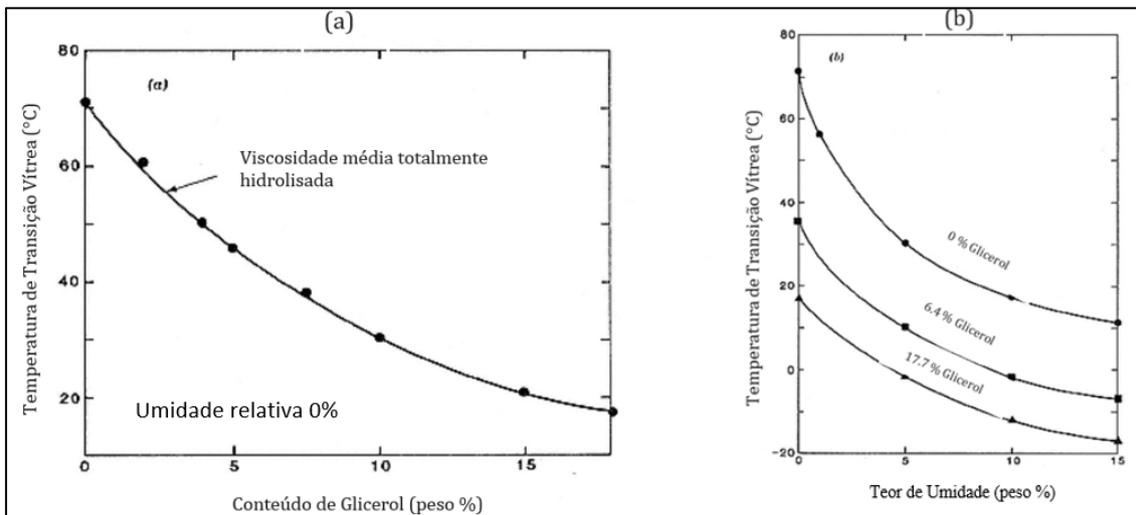


Figura 5 – (a) Redução da Tg do PVA em função da adição do PEG com umidade relativa constante (b) com a variação da umidade relativa (Fonte: REED, 1995).

3.7. Métodos de conformação cerâmica

Para selecionar o método de conformação, é necessário conhecer alguns fatores importantes como formato e tamanho, características microestruturais e superficiais, tolerâncias geométricas especificadas, condições mercadológicas e de produtividade. Ainda, saber o capital necessário que será investido e toda a rede de impactos ambiental e social (REED, 1995).

Para que a produtividade seja máxima, o ideal é de que a peça cerâmica seja conformada num formato próximo ao final, reduzindo ao máximo processos subsequentes como usinagem ou acabamento superficial. Desta forma, a produtividade, qualidade e custo final do produto são influenciados diretamente pelo método de conformação. Da mesma forma que a facilidade no processamento, possibilidade de produção em massa, capital a ser investido e perspectivas de lucratividade são muito importantes para a produtividade (REED, 1995).

Os processos de conformação dividem-se em três grandes grupos principais baseados no tipo e consistência da mistura (REED, 1995) :

1. Conformação via seca ou semi seca; Prensagem uniaxial e isostática a frio e a quente;
2. Conformação de massa plástica: Extrusão, injeção, Torneamento ou Jiggering;

3. Colagem de barbotina: Colagem de barbotina em molde poroso (Slip Casting) ou Colagem de fita (Tape casting).

Fora desta classificação geral ainda existe a fusão, utilizada em processamento de vidros e materiais refratários eletrofundidos, sendo essa última não considerada neste estudo. Outros processos de fabricação e que vem sendo bastante utilizado é a conformação em impressora 3D. Sem falar nos processos não convencionais para obtenção de filmes finos, conformação por rolos a frio, e outros produtos cerâmicos (NORTON, 1973).

Tendo em vista a necessidade de muitas atividades de se obter substratos de fina espessura ($<1,0$ mm), torna-se muito importante a busca de processos de conformação cerâmica que possam garantir as características, dimensões, acabamento e formatos desejados no produto final (DIAS, 2008).

Assim, considerando as características físicas do produto estudado nesse trabalho, foi necessário buscar uma rota alternativa para a sua conformação, uma vez que os métodos de conformação cerâmica tradicionais não se adequam as necessidades requeridas. A Tabela 3 apresenta alguns trabalhos realizados para obter substratos cerâmicos isolantes a base de zircônia e alumina. Observa-se que o processo mais usado é o *tape casting* e que os aditivos mais usados são aditivos orgânicos sintéticos. O aditivo natural a base de borracha natural foi utilizado para conformar substratos de alumina pelo método de Tape casting por Araujo, 2019. Não sendo observado a utilização deste aditivo para obter aditivo para conformar estes substratos por prensagem. Observou-se então de forma latente, a potencialidade de desenvolvimento desta característica da cerâmica que é a de poder ser um material muito fino, com a superfície planar bidimensional alongada, utilizando esse processo de prensagem uniaxial, podendo ser então utilizada em diferentes aplicações, como dito no *caput* deste trabalho.

A seguir será descrito alguns processos usados para obtenção de substratos cerâmicos, conforme demonstrado na Tabela 3.

Tabela 3 – Processos usados para obter substratos cerâmicos por ordem cronológica.

Processo	Material	Aditivo	Ano	Autor
Conformação por rolos	Alumina	Carboximetilcelulose	2008	KOSHIMIZU
<i>Tape-casting</i>	<i>Zirconia</i>	<i>Gelatin</i>	2011	NAYAK
<i>Tape-casting</i>	<i>Alumina</i>	<i>PVA – polivinil acrylate</i>	2015	ZHOU
<i>Tape casting</i>	<i>Alumina</i>	<i>Pectin</i>	2017	MARIE
<i>Tape-casting</i>	<i>Alumina/Zirconia</i>	<i>copolímero acrílico de estireno/dietanolamida de coco/álcool isopropílico</i>	2019	ARAÚJO
<i>Aqueous tape casting</i>	<i>Alumina</i>	<i>Latex (borracha natural)</i>	2019	KRISHNAN
<i>Tape Casting</i>	<i>Zirconia</i>	<i>Polimetilmetacrilato</i>	2020	BERNARDO A. DA SILVA
<i>Gel tape casting</i>	<i>Alumina</i>	<i>ammonium polyacrylate</i>	2020	STASTNY
<i>Tape casting</i>	<i>Alumina</i>	<i>ethylene glycol diglycidyl ether</i>	2020	STASTNY
<i>Gel-tape Casting</i>	<i>Alumina</i>	<i>Ammonium polyacrylate</i>	2021	TRUNEC

(Fonte: Autor, 2020)

3.7.1. Conformação por rolos a frio (Calandragem)

No processo de conformação por rolos a frio a massa sofre cisalhamento, e este se dá pela deformação da massa entre dois rolos, conforme Figura 6. Esse tipo de processamento pode desaglomerar os pós cerâmicos finos, prevenindo que os substratos tenham defeitos microestruturais, além do fato da espessura do substrato ser controlada por meio da abertura entre rolos. A eficiência de desaglomeração depende de alguns fatores, como a abertura entre os rolos e a velocidade destes.

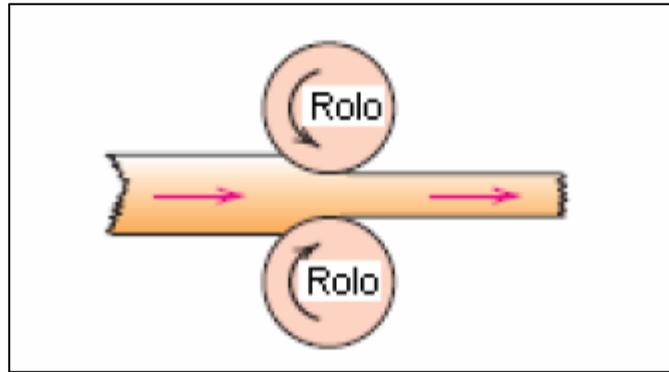


Figura 6 - Diagrama do processo de laminação. (Fonte: CALLISTER JR., 2002).

Pode ser caracterizado por produzir lâminas finas com espessuras entre 500 e 10.000 μm , modelagens e conformações contínuas em uma única etapa de processamento, modelagem e aplicação simples em grande escala industrial, alta flexibilidade durante o uso, processo econômico em comparação a outros processos que envolvem modelagem. (NUNES *et al.* 2003; SUDÉRIO *et al.* 2002).

Devido a deformação da massa entre os rolos e a possibilidade de desaglomeração, esse processo não é o mais indicado para a obtenção de filmes finos. Porém, pode ser utilizado como auxiliar na homogeneização da mistura, visto que a compactação a frio favorece essa condição.

3.7.2. Colagem de fita ("tape casting")

Para filmes finos cerâmicos vê-se que o processo de colagem de fita, também conhecido como colagem de placas, é especialmente adequado para a conformação. Ele é um método vantajoso por produzir áreas largas e de fina espessura, com densidade elevada e uniforme antes da queima. (ALBANO e GARRIDO, 2005).

As partes finas com formatos complexos podem ser conformadas por meio da estampagem de fitas pré-secas de cerâmica plástica. Esta é uma importante tecnologia para a fabricação de peças complexas de cerâmica eletrônica.

A colagem de fita consiste na preparação de uma suspensão composta pelo pó cerâmico disperso em um solvente com elevado teor de aditivos,

dispersantes, ligantes e plastificantes. Esta suspensão é despejada em uma superfície plana que pode ser móvel ou não. Logo acima e paralelamente a esta superfície está localizada uma porta micro ajustável, a qual espalha a suspensão formando uma fina camada de espessura do filme.

Após a deposição da suspensão, os solventes evaporam, deixando o filme a verde seco com uma espessura entre 30-1.000 μm o qual é retirado da superfície e cortado no formato desejado. Após a remoção dos solventes, os filmes a verde são sinterizados, conforme Figura 7.

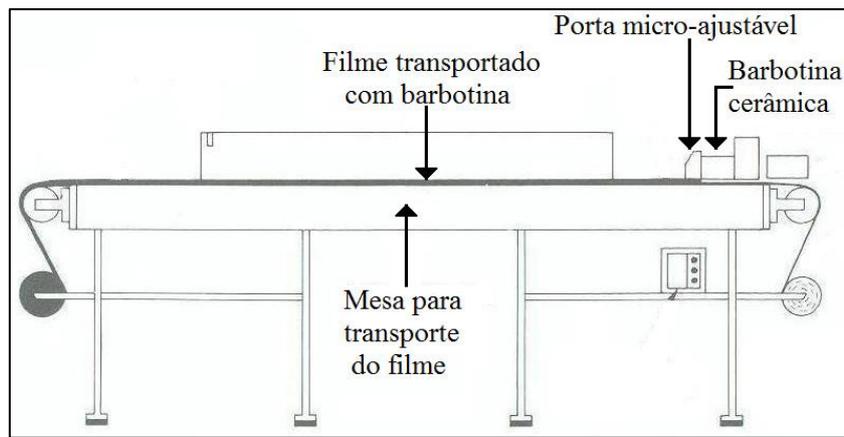


Figura 7 - Equipamento de tape casting contínuo (Fonte: Reed, 1995).

O sistema de colagem de fita é classificado de acordo com o tipo de solvente, a base de água ou de orgânicos. Os solventes orgânicos, os quais possuem baixo ponto de ebulição, previnem a hidratação do pó cerâmico. Estes solventes requerem cuidados especiais em relação à toxicidade e inflamabilidade. Os sistemas a base de água tornam-se menos utilizados devido ao processamento ter como característica a utilização de pontes de hidrogênio sendo baixa a evaporação e aglomeração neste caso. Estes sistemas a base de água são preferíveis em termos de toxicidade, meio ambiente e custo, porém comumente resultam em microestruturas com problemas de homogeneidade. (ALBANO e GARRIDO, 2006).

3.7.3. Prensagem

É o processo em que os pós granulados juntamente a pequenas quantidades de água, e/ou aglomerantes orgânicos, são compactados sob pressão em uma matriz metálica. A pré-queima das peças para a retirada desses aglomerantes orgânicos, logo em seguida são sinterizadas com o objetivo de obterem características microestruturais e resistência determinados em projeto. (KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1976).

Após estudos, obteve-se o conceito de prensagem segundo Richerson (1992) e Reed (1995), é uma etapa do processamento cerâmico em que se efetua, simultaneamente, a conformação e a condensação do pó cerâmico.

Na definição abaixo de prensagem podemos observar a relevância do procedimento, por exemplo, para a obtenção de substratos finos de cerâmica:

A prensagem é a operação de conformação baseada na compactação de um pó granulado (massa) contido no interior de uma matriz rígida ou de um molde flexível, através da aplicação de pressão. A operação compreende três etapas ou fases: (i) preenchimento da cavidade do molde, (ii) compactação da massa e (iii) extração da peça.

Este é o procedimento de conformação mais utilizado pela indústria cerâmica devido à sua elevada produtividade, facilidade de automação e capacidade de produzir peças de tamanhos e formas variadas, sem contração de secagem e com baixa tolerância dimensional.

Distinguem-se duas grandes modalidades de prensagem: a prensagem uniaxial e a prensagem isostática. Na primeira, a compactação do pó se realiza em uma matriz rígida, por aplicação de pressão na direção axial, através de punções rígidos. É utilizada para conformar peças que não apresentam relevo superficial na direção de prensagem. Se a espessura da peça que se deseja obter é pequena e sua geometria é simples, a carga pode ser aplicada em apenas um sentido (ação simples). (AMORÓS, 2000, p. 23).

A Figura 8, de Amorós (2000, p. 23) exemplifica o exposto acima:

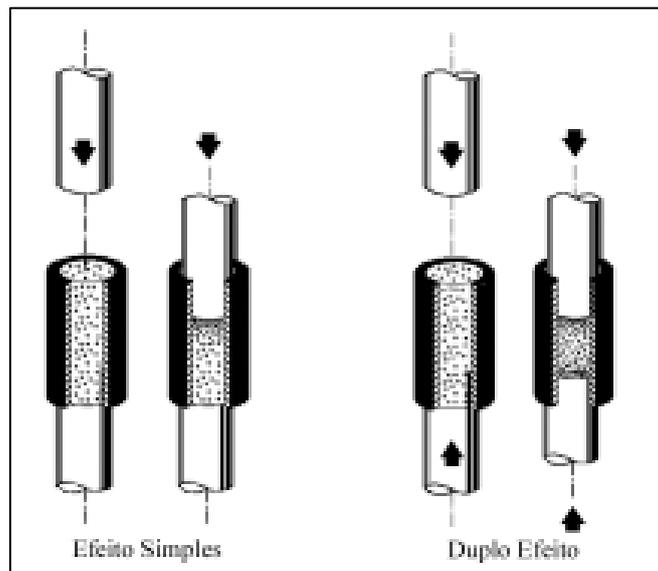


Figura 88 - Prensagem Uniaxial (Fonte: AMORÓS, 2000, p. 23).

A prensagem uniaxial utiliza uma matriz, normalmente metálica, e o pó cerâmico é comprimido até o menor volume possível, sem o acúmulo de tensões. Se tiver entre 0 e 4% de ligantes é chamado de prensagem a seco e de 10 a 15%, prensagem a úmido. Existem adaptações, como prensagem por duplo efeito, onde a prensagem é feita nas duas extremidades da peça (REED, 1995).

Sendo o método economicamente mais viável, tem-se que também seja classificado como o método mais popular de conformação, uma vez que envolve uma tecnologia relativamente simples com elevada produtividade. Na prática tem-se também que permite a conformação de peças extensas e com retrações de secagem desconsideráveis. (REED, 1995).

Este método consiste pela compactação e moldagem simultânea de um material em pó ou granular confinado numa matriz rígida ou num molde flexível. (REED, 1995).

A prensagem a quente utiliza a temperatura, além da pressão. A temperatura torna o material mais plástico e o escoamento é facilitado pela pressão, como pode ser visto na Figura 9. A vantagem do método é a eficiência para a eliminação da porosidade (REED, 1995).

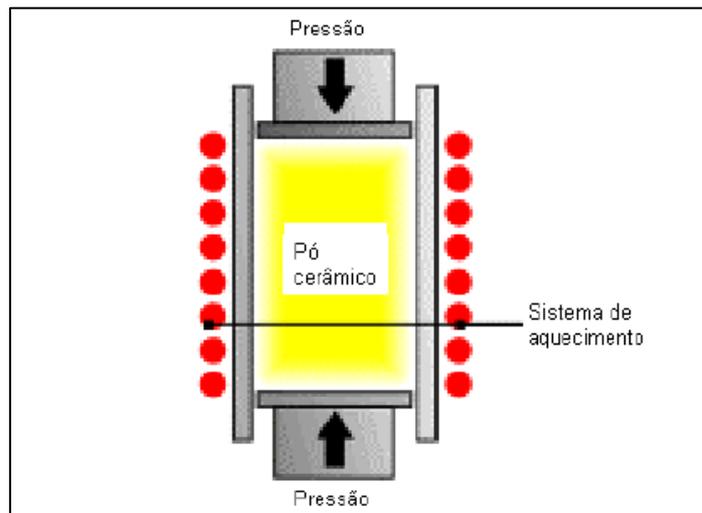


Figura 9 - Desenho esquemático do processo de conformação por prensagem a quente. Adaptado [www.dynacer.com]. Disponível Acesso em: 24/06/2016.

A prensagem a quente parece ser um método alternativo muito atrativo para se produzir cerâmicas estruturais e pode ser usado para fabricação de componentes complexos. A aplicação simultânea de pressão e calor aumenta a força para a sinterização, reduzindo ou até mesmo eliminando a necessidade de aditivos para a sinterização e diminuindo a porosidade com uma melhora na microestrutura (REED, 1995).

Reed (1995) também nos mostra outro olhar sobre a prensagem quando nos diz:

A prensagem em matriz de metal rígido, é comumente utilizada para produzir peças com espessura maior que 500 μm . Já a prensagem isostática é utilizada para formatos com uma das dimensões alongada e seção transversal espessa.

Koshimizu (2008, p. 8) notou em seu estudo a existência de uma relação diretamente proporcional de largura e espessura na prensagem:

Assim, o método de conformação por prensagem muitas vezes não é atrativo, já que para a aplicação deste processo é aconselhável que o produto apresente uma relação largura/espessura máxima de 1,75, sendo a ideal igual a 0,45. Tal relação deve ser respeitada a fim de assegurar que a pressão seja aplicada uniformemente em toda a peça para evitar gradientes de densificação (heterogeneidades), bem como trincas e empenamentos durante a queima. Dessa forma, espessuras de substratos inferiores a 5 mm limitam a largura de peça no máximo em 8,75 mm.

Em função das cargas aplicadas no processo, as matrizes utilizadas têm também elevada importância devido às características abrasivas do pó. Existe uma grande possibilidade de ocasionar travamentos de punção na cavidade do molde durante a movimentação de prensagem. Por isso, as matrizes devem ter elevadas durezas e baixa rugosidade, inclusive para evitar a contaminação da amostra compactada.

3.8. Extração do ligante

Os ligantes orgânicos são decompostos e eliminados do corpo cerâmico durante o ciclo de aquecimento da etapa de sinterização, em geral na faixa de temperatura entre 300 e 700°C. Usualmente não alteram a cinética dos mecanismos envolvidos na sinterização e espera-se que se mantenham inertes durante este processo, sem introduzir defeitos que possam retardar a sinterização ou alterar a microestrutura da cerâmica sinterizada. Dependendo da concentração de ligante usada, a taxa e tempo de extração será alterada para evitar a geração de defeitos na peça durante a extração do ligante.

A decomposição dos ligantes orgânicos resulta na emissão de uma grande quantidade de gases, como dióxido de carbono (CO₂) e espécies de hidrocarbonetos na atmosfera, sendo que o primeiro contribui no aquecimento global do planeta e os hidrocarbonetos emitidos têm mau odor e podem ser nocivos.

3.9. Sinterização

O material cerâmico para ser útil, necessita ser unido, as partículas devem ser consolidadas em um material homogêneo, e o processo indicativo dessa consolidação, onde também ocorre a contração e densificação se chama sinterização (RICHERSON, 1992).

Rigorosamente, existem dois tipos de sinterização, por fase sólida e por fase líquida. No processamento por fase sólida o material é transportado sem que haja qualquer tipo de líquido na estrutura e é possível controlar a quantidade de poros no material sinterizado, já o processo por fase líquida, que ocorre

devido à formação de líquido na estrutura, é mais fácil obter materiais muito densos com o fechamento total da porosidade (GERMAN, 2010).

Durante a queima a peça conformada se contrai e experimenta uma redução de porosidade e uma melhoria da integridade mecânica. Estas mudanças ocorrem pela junção das partículas de pó numa massa mais densa no processo de sinterização. O mecanismo de sinterização é esquematicamente ilustrado na Figura 10. Após a prensagem, muitas das partículas do pó se tocam entre si (Figura 10 a). Durante o estágio inicial de sinterização, pescoços se formam ao longo da região de contato entre partículas adjacentes; em adição, um contorno de grão se forma dentro de cada pescoço, e todo o interstício entre partículas se torna um poro (Figura 10 b). À medida em que a sinterização progride, os poros se tornam menores e mais esféricos (Figura 10 c).

A sinterização em pós cerâmicos de elevada pureza, como a alumina, é realizada abaixo da temperatura de fusão de maneira que uma fase líquida geralmente não está presente. O transporte de massa necessário para afetar as mudanças é realizado por difusão atômica a partir das partículas massivas para as regiões de pescoço. A sinterização sem fase líquida é muito usada na produção de cerâmicas avançadas, devido ao reduzido teor de fluidez do material. Os principais estágios da sinterização em fase sólida são: a formação do pescoço e crescimento dos poros, que é estágio inicial ou formação de contato entre as partículas durante o empacotamento natural (RICHERSON, 1992).

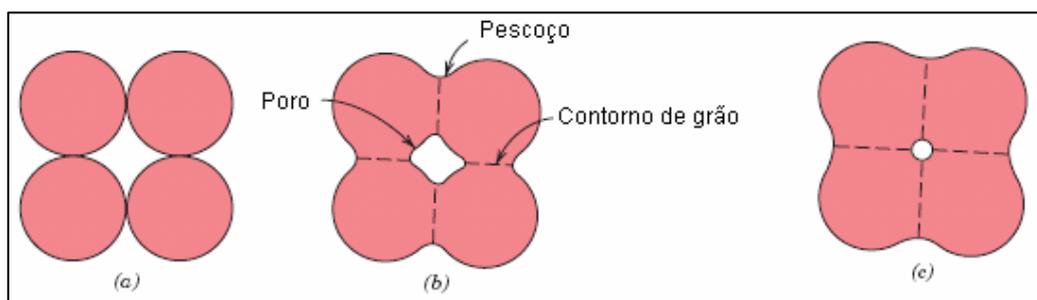


Figura 100 - Para um compactado de pó, mudanças microestruturais que ocorrem durante a queima. (a) Partículas do pó após a prensagem. (b) Coalescência de partícula e formação de poro à medida em que a sinterização começa. (c) Na medida em que a sinterização se processa.

Além da importância da seleção do pó, dos tipos de ligantes utilizados e do método de extração desses aditivos, um processo de sinterização correto é de essencial importância na determinação do sucesso ou falha na condição final da peça, com a redução dos poros, aumento da retração e da densificação. Ainda durante o processo, é necessário um cuidado para evitar ocorrências de tensões térmicas, que podem causar trincas nos materiais (REED, 1995).

Nesse estudo foi desenvolvido uma forma alternativa de processamento de placas de alumina (Al_2O_3) que poderá ser usada em outras cerâmicas. Dentre os óxidos comerciais desenvolvidos e utilizados na indústria, a alumina é a cerâmica de alta tecnologia mais utilizada devido ao seu baixo custo, alta performance e ampla quantidade produzida. Possui a mesma composição da safira, e são aplicadas em anéis de vedação, peças de bombas, bocais, tubos, guia-fios, componentes médicos e ortodônticos, entre outras. A alumina é utilizada nessas aplicações devido à sua alta dureza, resistência ao desgaste e resistência química (RICHERSON, 1992). O próximo item fará uma breve abordagem sobre estrutura e propriedades da alumina.

3.10. Alumina (Al_2O_3)

A alumina ou óxido de alumínio, (Al_2O_3) é o material químico inorgânico da família da cerâmica de engenharia mais utilizado em vários setores da indústria e tecnologia eletrônica devido ao seu baixo custo de produção. É o principal componente para a produção de alumínio e é produzida em grandes quantidades mundialmente.

É processada através da bauxita, um mineral que ocorre naturalmente na natureza, sua composição básica é formada por hidróxidos de alumínio e outras impurezas como silicatos, dióxidos e óxido de ferro. A alumina se obtém mediante a utilização do processo Bayer, que é o principal e o mais econômico método para produção de alumina e alumínio, a partir de bauxitos gibbsíticos com baixa porcentagem de sílica. Consiste essencialmente em moer a bauxita e em seguida adicionar, sob pressão, uma solução de hidróxido de sódio ($NaOH$)

aquecida, para dissolver o alumínio contido no mineral, formando o íon $Al(OH)_4^-$. Logo após, ocorre a separação de óxidos de ferro II (Fe_2O_3), óxido de titânio (TiO_2), óxido de silício (SiO_2) e outros resíduos insolúveis, assim, as impurezas permanecem em fase sólida, sendo conhecida como “lama vermelha”. O aluminato de sódio, muito solúvel em água, é separado da lama vermelha por etapas de espessamento, seguidas de filtragem. A solução contendo $Al(OH)_4^-$ segue então para a precipitação do alumínio na forma de hidróxido de alumínio $Al(OH)_3$ por meio da mudança do pH com a adição de uma solução ácida de dióxido de carbono (CO_2). Em seguida, o hidróxido de alumínio $Al(OH)_3$ precipitado é separado por filtração, seco e levado para a calcinação. A queima é a última fase do processo, na qual o $Al(OH)_3$ é desidratado a uma temperatura aproximada de 1000 °C com a intenção de formar os cristais de alumina puros por desidratação, chegando na fase de $\alpha-Al_2O_3$ (BRASIL ALUMÍNIO, 2016, SAMPAIO, ANDRADE, DUTRA, 2005).

A Alumina é um material de caráter iônico na maioria das vezes, sua densidade cristalográfica é de 3,984 g/cm³e ponto de fusão de 2050°C. Após o hidróxido de alumínio $Al(OH)_3$ ser precipitado, ficar livre da água e ser calcinado, foram encontradas pelo menos sete fases cristalográficas para a alumina: alfa, gama, delta, eta, teta, capa e que, conforme Figura 11 (VAN VLACK, 1973, SANTOS, SANTOS, TOLEDO, 2000).

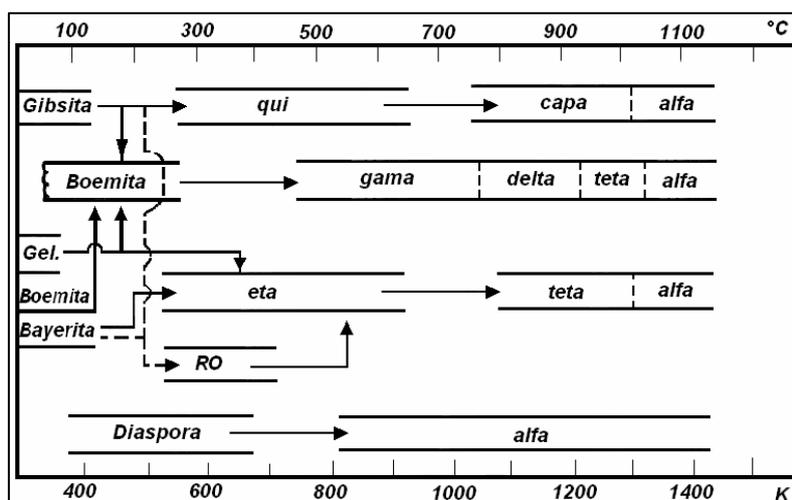


Figura 111 - Sequência de transformações térmicas da alumina. Adaptado (SANTOS, SANTOS, TOLEDO, 2000).

As aplicações da alumina são diversas, mas as fases mais utilizadas são as fases alfa, beta e gama. A alumina alfa (α -alumina) apresenta estrutura cristalina trigonal (hexagonal romboedral), conhecida como coríndon, a fase mais estável na natureza, formada em um amplo intervalo de temperaturas (500 – 1500°C) por apresentar uma estrutura cristalina hexagonal. As outras fases são transientes e aparecem em temperaturas relativamente baixas durante a calcinação e a conversão de hidróxidos de alumínio e outras fases amorfas de materiais precursores. A área específica pode chegar a 20 m²/g, e apresenta ligações mais fortes e maior dureza entre vários tipos de cerâmicas de óxido. Devido as suas excelentes propriedades como refratariedade, estabilidade química, alta dureza, excelentes propriedades dielétricas e boas propriedades térmicas é utilizada em uma ampla gama de aplicações termo-mecânicas (VAN VLACK, L.H., 1973).

A alumina beta (β -alumina) é usada como eletrólito sólido, devido à sua elevada condutividade iônica, possui estrutura hexagonal, estável a temperaturas muito altas. A alumina alfa se transforma em alumina beta a temperaturas entre 1500 a 1800°C. Esta transformação ocorre quando a alumina fundida é resfriada muito lentamente. A alumina gama (γ -alumina) é utilizada como catalisador, em função da sua área específica, tem estrutura cúbica é sintetizada aquecendo abaixo de 950°. Instável a temperaturas mais altas, transformando-se em alumina alfa (XUESONG, 2012).

O óxido de alumínio é uma substância formada por elementos leves, o oxigênio e o alumínio. Entretanto, apresenta densidade relativamente alta (3,9 – 4,1 g.cm⁻³). Possui estrutura do tipo R3c, cujos parâmetros de rede podem ser visualizados no arranjo cristalográfico da Figura 12.

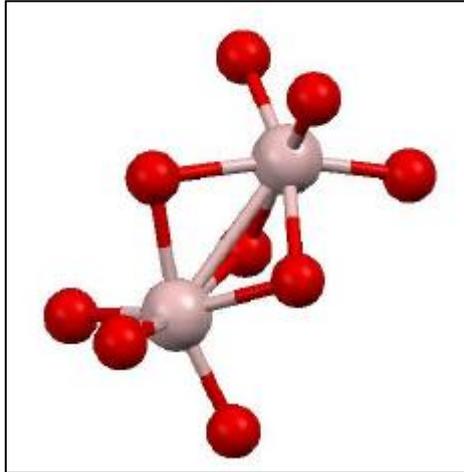


Figura 112 - Representação da estrutura cristalina da alumina. Em vermelho estão os átomos de alumínio e, em cinza, os átomos de oxigênio. Adaptado (PATNAIK, 2003).

Entre as principais características que este material possui, além do que já foi descrito anteriormente, conforme Feighery (1999) e o site Accuratus (c2019) pode-se citar a sua resistência ao desgaste em função da sua dureza; ótimas propriedades dielétricas, inércia em soluções com ácidos e álcalis; possibilidade de conformação em muitas dimensões e formatos complexos; alta resistência mecânica em tensões de compressão; mesmo em altas temperaturas tem alta resistência à corrosão.

Algumas propriedades físicas da alumina estão resumidas na Tabela 4.

Tabela 4 - Propriedades físicas e mecânicas, a temperatura ambiente, da α -alumina sinterizada.

PROPRIEDADE	VALOR
Densidade	3,984 g/cm ³
KIC	3,5 MPa.m ^{1/2}
Módulo elástico	416 GPa
Módulo volumétrico	257 GPa
Módulo de cisalhamento	169 GPa
Módulo de Weibull	11
Dureza Vickers, 1kg	15 GPa
Calor específico	755 J/Kg.K
Resistência à flexão	380 MPa
Resistência à tensão	267 MPa
Resistência à compressão	3,0 GPa
Expansão térmica 0°C	4,6 10 ⁻⁶ K ⁻¹
Condutividade térmica	33 W/m.K
Temperatura de fusão	2050 °C
Parâmetro de rede, a	4,761 Å
Parâmetro de rede, c	12,991 Å

(Fonte: MUNRO, 1997)

As aplicações da Alumina em produtos de cerâmica avançada incluem ferramentas de corte, substratos e resistores eletrônicos, pisos cerâmicos, proteção na indústria bélica, na indústria têxtil em guias para a fiação, vedações de motores e válvulas, catalisadores, dissipadores de calor, proteção para fornos.

A alumina possui temperatura de ponto de fusão e ebulição bastante elevado, estando essas temperaturas entre 2054°C e 3530°C, respectivamente, em condições normais de pressão, excelentes propriedades mecânicas, ainda, devido à sua característica de estabilidade química e elevada inércia, torna-se uma ótima opção de matéria-prima para a fabricação de dispositivos de abrasão, ferramentas de cortes e também é utilizada na área biomédica como reforço na forma de aditivo das estruturas formadas por fosfato de cálcio (RAHMATI, 2019).

É um material de alta resistência elétrica, com um sólido e forte caráter iônico dependendo da pureza do cristal. Os valores da constante dielétrica ainda são dependentes de variações de temperatura, da orientação e frequência que o cristal de apresenta no empacotamento. Desta maneira, devido ao tipo de ligação química, apresenta uma condutividade elétrica considerada muito baixa devido ao alto valor do bandgap, que pode ser alterado conforme as características deste material, estrutura cristalina, temperatura, umidade, porosidade. Os defeitos do tipo vacâncias de oxigênio na estrutura determinam a ocorrência do transporte elétrico em Al_2O_3 , sendo esse transporte acentuado com o aumento da temperatura devido à excitação térmica ocorrida nestes defeitos internos (BORATTO, 2014, SHACKELFORD, DOREMUS, 2008,).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Para o desenvolvimento do trabalho, inicialmente foram preparadas as misturas com os materiais e aditivos adequados. Neste caso, foi utilizado um novo ligante a base de borracha natural (BN) e outros aditivos sintéticos, a proporção ideal de aditivos foi avaliada nesta etapa. Na sequência, foi realizada a etapa de seleção do processo de mistura, com e sem calandra, e o tipo de matriz (molde) de conformação. Após conformação as amostras foram submetidas a vulcanização e sinterização e submetidas a caracterização.

4.1 Materiais

A Figura 13 e a Tabela 5 mostram os materiais usados e sua função. A alumina em pó com área superficial específica 8,9 m²/g, tamanho médio de partícula de 0,4 µm e densidade à verde 2,17g/cm³ (Almatis – A 16-SG). A borracha natural (BN) (Látex Natural) centrifugado 60% Mafer Ind. E Com. De Artefatos de Borracha, Farroupilha - BR), parafina (P) (T_f = 60 - 62 °C, Farmaquímica, Porto Alegre - BR), ácido esteárico (AE) (Fórmula molecular C₁₈H₃₆O₂, T_f = 65 – 68 °C. Vetec, Rio de Janeiro - BR) e peróxido de dicumila (PD) (Sigma-Aldrich, 98%). Todos os produtos químicos foram utilizados como recebidos sem qualquer purificação adicional.

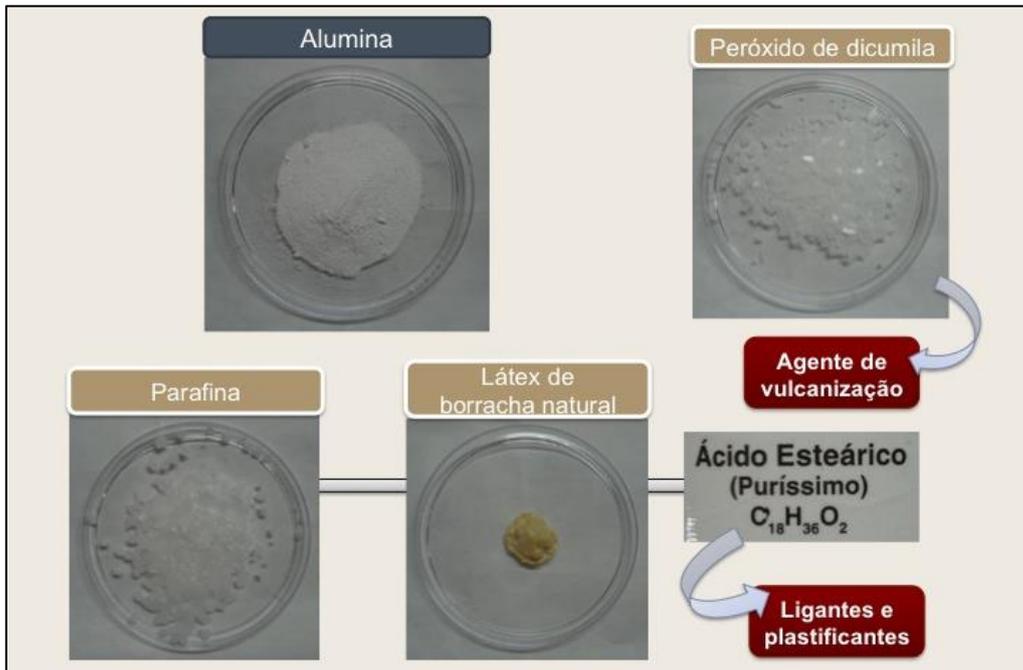


Figura 13 - Tipo e função dos aditivos (Fonte: Autor, 2020).

Tabela 5 - Aditivos utilizados na mistura da alumina em pó e sua função.

Componente	Função
Borracha Natural (BN)	Resistência Mecânica
Parafina (P)	Fluidez
Ácido esteárico (AE)	Lubrificante e Surfactante
Peróxido de dicumila (PD)	Agente Reticulante

(Fonte: Autor, 2020)

4.2 Métodos

O processo de mistura e conformação pode ser dividido em cinco etapas: mistura entre os aditivos e o pó, calandragem e vulcanização, extração do ligante e sinterização. O resumo do procedimento pode ser visualizado na Figura 14.

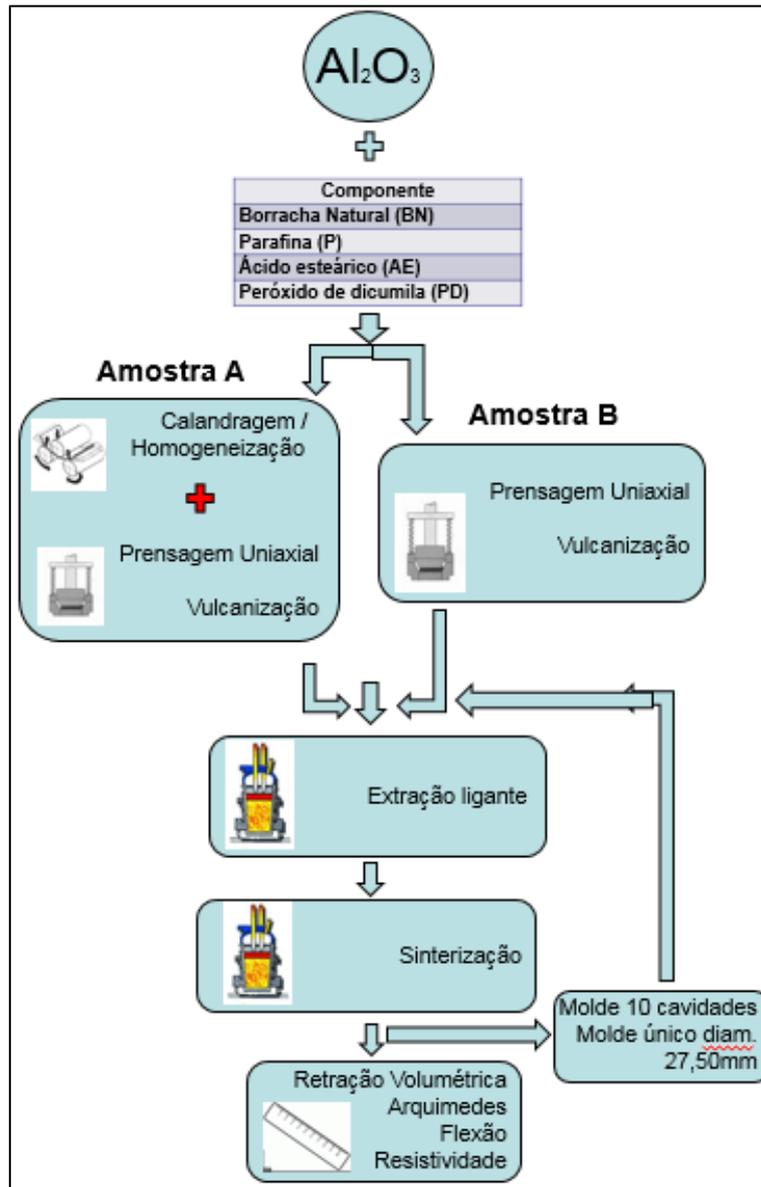


Figura 14 – Fluxograma do processo de obtenção de substratos cerâmicos de alumina, (Fonte: Autor, 2020).

4.2.1 Homogeneização e mistura

O método de misturas dos componentes foi procedido inicialmente através mistura de Borracha Natural (BN), Parafina (P), Ácido Esteárico (AE) e água deionizada e destilada (para cada 0,7573 g de Borracha Natural é adicionado aproximadamente 3 ml de água), sob agitação e aquecimento a 90°C. Após a Parafina e o Ácido Esteárico fundirem foi adicionado o Peróxido de Dicumila (PD) e, após homogeneização completa, verteu-se a alumina. As misturas foram agitadas manualmente até a remoção de quase toda água contida nesta. As misturas foram mantidas por 48h em estufa de secagem à temperatura de 37°C para remoção da água remanescente (Figura 15).



Figura 15 - Procedimento de mistura dos componentes, (Fonte: Autor, 2020).

A concentração de alumina necessária para garantir resistência das amostras durante o processo de prensagem e vulcanização, foram inicialmente preparadas com um teor de alumina mais alto, de 60 e 65% vol. Mantendo fixa a proporção de ácido esteárico e peróxido de dicumila e variando a razão entre BN/P de 0,75 a 0,25. (Tabela 6 e Figura 16). Posteriormente foram misturados pós de alumina em concentrações de 58 e 56% em volume. Segundo Heinrich *et al.* (1991) e Hotza (1997), a quantidade de pó cerâmico na mistura varia em geral de 40 a 50% em massa. A borracha natural (BN) foi selecionada, por ter

um componente principal não derivado do petróleo. Além disso, apresentar características favoráveis ao processamento, como elasticidade, o que proporcionou a integridade da peça após etapa de prensagem, conforme Figura 16.

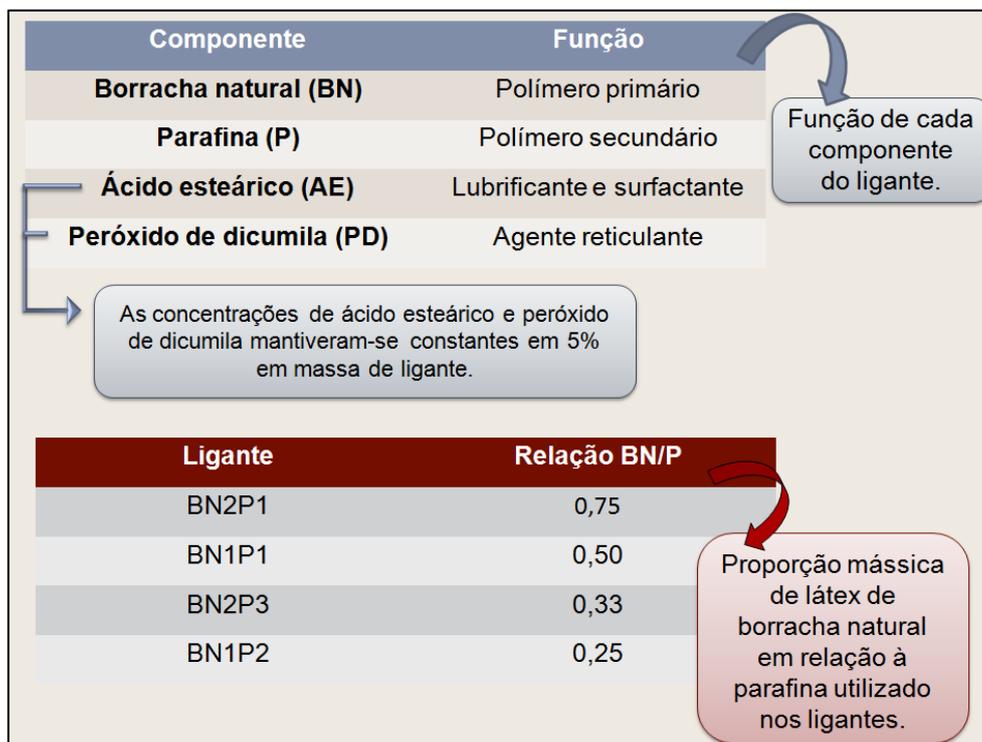


Figura 16 - Proporção mássica de borracha natural (BN) e Parafina (P) utilizado nos ligantes (Fonte: Autor 2020).

Tabela 6 - Proporção mássica de borracha natural (BN) e Parafina (P) nos ligantes onde a razão entre BN/P varia de 0,75 a 0,25: BN2-P1 (0,75), BN1-P1 (0,5), BN2-P3 (0,33) e BN1-P2 (0,25).

Massa da mistura		BN2P1		BN1P1		BN2P3		BN1P2		
Φ	M AS	M PD	P	BN	P	BN	P	BN	P	BN
56%	5%	5%	25%	75%	50%	50%	67%	33%	75%	25%
58%	5%	5%	25%	75%	50%	50%	67%	33%	75%	25%
60%	5%	5%	25%	75%	50%	50%	67%	33%	75%	25%
65%	5%	5%	25%	75%	50%	50%	67%	33%	75%	25%

(Fonte: Autor, 2020)

4.2.2 Processamento e vulcanização

Inicialmente neste experimento foram utilizadas duas placas de metal de aço SAE1045. A prensagem a quente e vulcanização se dava com a deposição da mistura diretamente nas placas ou logo após o processo de calandragem, sem controle de espessura da amostra (Figura 17).



Figura 17 - (a) Placas de aço SAE 1045; (b) Misturas sobre as placas, (Fonte: Autor, 2020).

Após revisão do projeto, foi definida a utilização de um molde que pudesse limitar as dimensões da amostra e tornasse a aplicação da força de prensagem mais direcionada, para tentar minimizar as dificuldades de remoção, assim, foi desenvolvido um molde composto por uma base de metal, um suporte de pistões com dez furos de 20 mm de diâmetro, onde foram montados os pistões responsáveis pela prensagem na vulcanização (Figura 18), estes equipamentos foram confeccionados em aço SAE 1045. Assim, as misturas poderiam ser conformadas com pressão de compactação mais uniforme em prensa uniaxial pela técnica de ação simples.

Ainda nessa etapa foi definida a utilização de revestimentos a base de PTFE (Figura 19) para tentar reduzir a aderência da amostra e facilitar a remoção do molde, conforme especificações do fabricante:

- Fita Armalon® Adesivado produzida em tecido de fibra de vidro revestido com PTFE Teflon® e adesivo silicone recoberto com liner amarelo (W1);

- Largura da Fita: 50mm;

- Espessura da Fita: 0,13mm;

- Temperatura de trabalho -70°C a 260°C.

A camada adequada de PTFE® permite que sejam extremamente lisas e com o mínimo de textura. Possuem excelente qualidade antiaderente, resistência química e mecânica, podendo ser fixadas em diversas superfícies.

Não deixam resíduos quando removidas atinge o seu grau máximo de fixação quando submetidos a temperaturas acima de 180°C. A cura do silicone é ativada por catalisador já incorporado no produto.



Figura 18 – Molde de aço SAE 1045 com fita antiaderente, (Fonte: Autor, 2020).



Figura 19 – Fita antiaderente Armalon® Adesivado produzida em tecido de fibra de vidro revestido com PTFE Teflon®, (Fonte: <https://www.arican.com.br/fita-armalon-ptfe-adesivo-alta-temperatura-0-13mm-x-50mm.html>).

Os pistões utilizados na prensagem das amostras foram dimensionados com comprimentos que determinariam a espessura de prensagem de 1; 0,8; 0,5; e 0,2 mm e foram identificados conforme Figura 20. Desta forma, a massa da

cavidade do pistão D de 0,2 mm receberia uma maior pressão de conformação uma vez que foi mantido a massa de pó em 0,5 gramas para o preenchimento de cada uma das cavidades do molde.

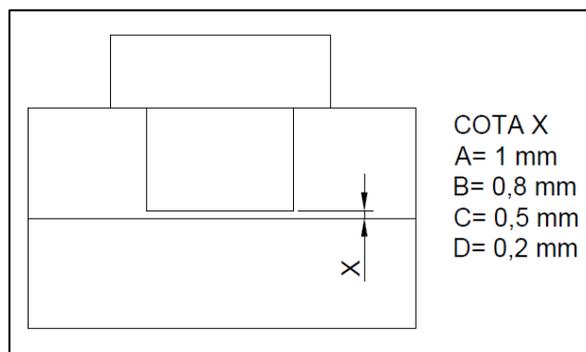


Figura 200 – Identificação das espessuras disponíveis nos moldes para prensagem, (Fonte: Autor, 2020).

As amostras então começaram a ter dimensões definidas, diâmetro e espessura moldados pelos equipamentos.

Desta forma, foram utilizados dois procedimentos para homogeneização da mistura e preparação para a vulcanização, utilizando a calandra e sem a utilização da calandra. Essas amostras foram divididas em dois grupos denominados Modelo A e Modelo B como segue e está representado na Tabela 7:

- a) **MODELO A:** utilizando calandra, onde metade do volume misturado foi homogeneizado em calandra marca MH EQUIPAMENTOS LTDA. As misturas foram desaglomeradas com almofariz e 0,5 g da mistura, pesada em balança de precisão marca BEL Modelo Umark1000, foi distribuída nas cavidades do molde de aço inox e prensadas em prensa uniaxial hidráulica manual marca BOVENAU com 0,5 Mpa.
- b) **MODELO B:** não utilizando calandra. As misturas foram somente desaglomeradas com almofariz, e 0,5 g da mistura foi distribuída nas cavidades do molde de aço inox e prensadas em prensa uniaxial hidráulica com 0,5 Mpa.

Tabela 7 - Tabela de composição das misturas com e sem o processo de calandragem

Teor de pó (% vol.)	Ligante	Método de mistura	Mistura
56	BN2-P1	A	56BN2-P1 A
		B	56BN2-P1 B
58	BN2-P1	A	58BN2-P1 A
		B	58BN2-P1 B
56	BN1-P1	A	56BN1-P1 A
		B	56BN1-P1 B
58	BN1-P1	A	58BN1-P1 A
		B	58BN1-P1 B
56	BN2-P3	A	56BN2-P3 A
		B	56BN2-P3 B
58	BN2-P3	A	58BN2-P3 A
		B	58BN2-P3 B
56	BN1-P2	A	56BN1-P2 A
		B	56BN1-P2 B
58	BN1-P2	A	58BN1-P2 A
		B	58BN1-P2 B

(Fonte: Autor, 2020)

Posteriormente, as peças foram vulcanizadas usando uma prensa uniaxial marca LUXOR. O processo ocorreu a 160°C para vulcanização do ligante por 14 minutos na pressão de 100 Bar. O tempo de processamento total das amostras manteve-se em 20 minutos para todas as misturas.

4.2.3 Extração térmica do ligante

Foi utilizada a extração térmica para remoção do ligante. A faixa de temperatura de extração foi determinada a partir da análise de termogravimetria (TGA). A taxa de aquecimento utilizada foi de 0,1 graus C/min, no forno marca Sanchis.

4.2.4 Sinterização

O forno utilizado na sinterização foi o CARBOLITE modelo HTF 1800, 6132W-240V . A rampa estabelecida para a sinterização iniciou o aquecimento a 300°C à taxa de 5°C/min, seguida de aquecimento 1200°C à 10°C/min, e finalmente 1600°C à 5°C/min durante 1 hora.

4.3 Caracterização das matérias-primas e dos ligantes

O tamanho médio e a distribuição do tamanho das partículas de alumina precursora foram obtidos por granulometria a laser (Cilas 1064L). A morfologia das partículas foi analisada pela técnica de microscopia eletrônica de varredura – MEV (Philips XL 30).

A análise de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier – FTIR (equipamento Perkin Elmer modelo Spectrum 1000) foi utilizada com o intuito de verificar a presença dos componentes do ligante nas misturas. Utilizou-se o dispositivo FTIR-ATR (reflexão total atenuada) visando facilitar a preparação de amostra, o intervalo de número de onda foi de 600 a 4000 cm^{-1} e o ensaio foi realizado à temperatura ambiente.

4.4 Caracterizações das amostras sinterizadas

4.4.1 Densidade

A densidade aparente das amostras sinterizadas foi medida pelo método de imersão de Arquimedes, conforme descrita na norma ASTM C373 (Standard Test Method for Water Absorption, Bulk Density, Apparent Porosity, and Apparent Specific Gravity of Fired White ware Products).

Inicialmente, as amostras foram cuidadosamente identificadas e pesadas a seco, anotando-se a massa seca (MS), em gramas. Sendo imersas em água, durante 24 horas, para preenchimento dos poros abertos com a água. Após esse período, cada amostra foi pesada imersa em água à temperatura ambiente no

dispositivo montado em laboratório. A massa do corpo de prova imerso em água (MI) foi registrada em gramas.

Em seguida, foi removido com suavidade o excesso de água na superfície das amostras e pesado novamente as amostras ao ar. Anotada a massa úmida (MU), em gramas. Supõe-se que toda a água impregnada nos poros abertos ainda permanece lá.

A seguir, vêm descritas as propriedades determinadas nessa etapa.

a) Absorção de água (AA, %massa):

Quando em contato com um líquido, um material poroso tende a absorvê-lo devido às forças de capilaridade. A absorção de água é definida como o ganho percentual de massa de uma amostra, quando toda a porosidade aberta é preenchida com água (máximo de absorção). A absorção de água é a relação entre a massa de líquido absorvida pelo corpo-de-prova saturado de líquido e a massa do corpo de prova seco:

$$AA (\%massa) = [(MU - MS) / MS] \times 100\% \quad (\text{Eq. 2})$$

b) Porosidade aparente (PA, %volume)

É a relação entre o volume de poros abertos e o volume total do corpo de prova.

$$PA (\%volume) = [(MU - MS) / (MU - MI)] \times 100\% \quad (\text{Eq. 3})$$

c) Densidade aparente (DA, g/cm³)

A densidade aparente é calculada pela razão entre a massa seca do material poroso (massa de sólidos + massa de poros) e seu volume total (volume de sólidos + volume de poros). Considerando-se que a massa dos poros é desprezível:

$$DA (\text{g/cm}^3) = MS / (MU - MI) \times \rho_{\text{Água}} \quad (\text{Eq. 4})$$

Onde $\rho_{\text{Água}}$ é a densidade do fluído de imersão, geralmente a água (em g/cm³), corrigida pela temperatura.

4.4.2 Retração linear e volumétrica

A retração foi obtida a partir das comparações das áreas dos substratos a verde e sinterizados mensuradas com o auxílio de um micrômetro analógico Mitutoyo. A retração então, foi calculada pela diferença entre as dimensões (comprimento, área ou volume) da peça verde ($L_{Inicial}$) e da peça queimada (L_{Final}), como mostra a seguinte expressão:

$$RL (\%) = [(L_{Inicial} - L_{Final}) / L_{Inicial}] \times 100\% \quad (\text{Eq. 5})$$

4.4.3 Microestrutura

A microestrutura das amostras foi analisada em um microscópio eletrônico de varredura - MEV (Hitachi modelo TM-3000) usando feixe de elétrons secundários e retroespalhados.

Para revelar a microestrutura, as amostras foram cortadas e lixadas inicialmente com lixas 200, 330, 600 e 1200 e, em seguida, polidas com pasta de diamante de 3, 1 e 0,25 μm por um período de 15 minutos cada. Os contornos dos grãos foram revelados submetendo-se as amostras ao tratamento térmico em um forno (INTI/Maitec MEV - 1700/V) a 1500°C por 20 minutos.

4.4.4 Resistividade elétrica

As medidas de resistividade das amostras foram feitas ao ar em um forno termoelétrico tubular INTI – FTR 1100 da MAITEC com controlador de temperatura, permitindo a estabilização da temperatura dentro de 0,5°C durante o tempo suficiente para se efetuar as medidas.

As amostras foram inseridas em uma câmara porta amostra construída com tubos de alumina e terminais elétricos de platina, que é montada dentro do forno tubular. As medidas elétricas em corrente alternada foram determinadas

usando um potenciostato modelo PGSTAT 302N (AUTOLAB) nas temperaturas de 25-350°C. O intervalo de frequências utilizado foi de 100Hz a 10MHz.

As medidas de resistividade foram feitas estabilizando a amostra a uma temperatura T, aplicando-se uma corrente I dc, e determinando-se o valor da voltagem nos eletrodos V e calculando, sendo que a resistência o equipamento fornece:

$$\rho(T) = (V/I).(A/l) \quad \text{(Eq. 6)}$$

sendo:

ρ = resistividade elétrica

T = temperatura

A = área seccional da amostra em contato com o eletrodo

l = espessura da amostra

4.4.5 Propriedades Mecânicas

4.4.5.1 Ensaio de Flexão a 3 pontos

A resistência à flexão das amostras de aluminas sinterizadas foi determinada pelo método de flexão a três pontos, conforme especificado na norma ASTM C1161 (Standard Test Method for Flexural Strength of Advanced Ceramics at Ambient Temperature). Para isso, contou-se com uma máquina de ensaio mecânico universal (Instron modelo 3369), com célula de carga de 2 Kg. Usou-se um deslocamento vertical de 0,2 mm.min⁻¹.

Com estas amostras também foi determinado o parâmetro de Weillbull para estimar a reprodutibilidade do processamento realizado.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização das Matérias primas

5.1.1 Caracterização da Alumina

As características do pó forma avaliadas no ensaio da distribuição granulométrica a Laser o particulado apresentou diâmetro médio de 1,71 μm com uma distribuição monomodal. O gráfico da Figura 21 representa os resultados dos ensaios e se apresenta como uma curva normal. Na interpretação dos resultados um total de 10% em massa das partículas tem diâmetro médio de 0,19 μm enquanto 90% em massa apresentam um diâmetro médio de 4,51 μm .

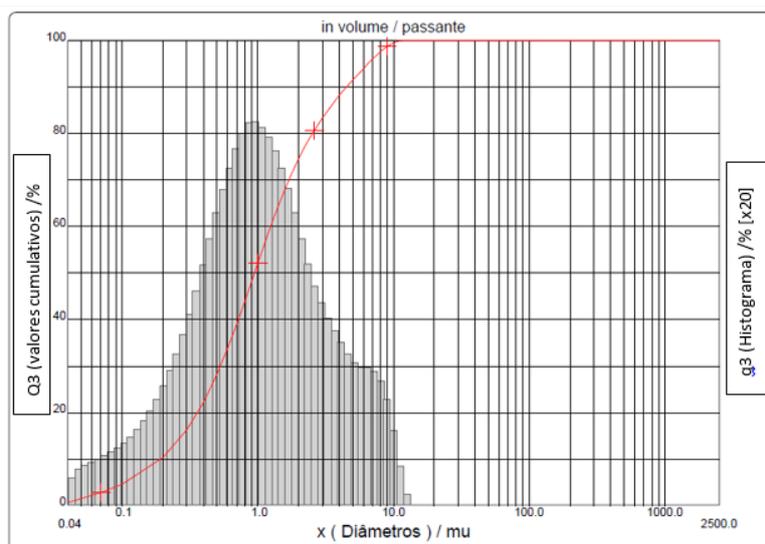


Figura 21 – Distribuição de tamanho de partícula da alumina precursora (Fonte: autor 2020).

Com a finalidade de analisar a morfologia e tamanho de partículas, foi utilizada técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Desta forma, observa-se o formato irregular do particulado e um tamanho inferior ao encontrado no ensaio de Granulometria a Laser. Essa variação provavelmente deve ter ocorrido porque não houve preparação previa do pó e a técnica de

granulometria não conseguiu evitar aglomerações do particulado, conforme mostra Figura 22.

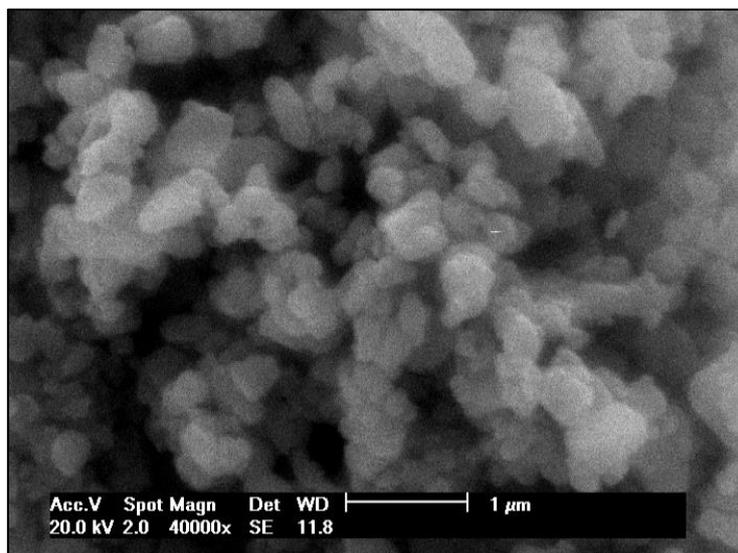


Figura 22 – Formato das partículas da alumina (Fonte: Autor, 2020).

5.1.2 Caracterização dos componentes da mistura (ligante)

Os componentes da mistura (ligantes) foram caracterizados através da análise de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Na Figura 23, observaram-se as bandas de absorção no espectro da parafina em 2960, 2920 e em 2846 cm^{-1} referente ao estiramento (stretching - ν) das ligações C-H e entre 1460-1470 cm^{-1} há dois picos, que ocorrem também entre 715-732 cm^{-1} e são relacionadas à vibração tipo balanço (scissoring - δ) dos grupos CH_2 .

A borracha natural apresentou uma larga banda na faixa de 3100-3600 cm^{-1} devido à umidade remanescente na borracha. Uma banda de baixa intensidade em 3038 cm^{-1} atribuída ao estiramento da ligação C-H, as bandas em 2960, 2850 e 1440 cm^{-1} referente ao estiramento, em 1376 cm^{-1} a vibração tipo balanço das ligações CH_3 , as bandas em 2920, 2850 e 1440 cm^{-1} associadas ao estiramento, em 2724 cm^{-1} a vibração tipo balanço e em 1130 cm^{-1} à vibração

de torção (rocking - ρ) das ligações CH_2 . A banda de absorção 1664 cm^{-1} é referente ao estiramento da ligação $\text{C}=\text{C}$ e em 836 cm^{-1} à vibração tipo balanço fora do plano das ligações $\text{C}-\text{H}$.

O ácido esteárico apresentou bandas de absorção em 2920 e 2850 cm^{-1} atribuída ao estiramento e em $1460-1475\text{ cm}^{-1}$ à vibração tipo balanço das ligações $\text{C}-\text{H}$. Em 1700 cm^{-1} há a banda de estiramento das ligações $\text{C}=\text{O}$, em 1300 cm^{-1} ao estiramento das ligações $\text{C}-\text{O}$ e em $713-728\text{ cm}^{-1}$ a vibração tipo balanço das ligações CH_2 .

As curvas dos espectros de infravermelho dos componentes da mistura foram idênticas para todos os ligantes, não havendo diferença entre as bandas e as intensidades destas. Os picos em 2960 , 2920 e 2850 cm^{-1} no ligante está relacionado com as bandas $\nu\text{ C}-\text{H}$, $\nu\text{ CH}_2$ e $\nu\text{ CH}_3$ do látex, $\nu\text{ C}-\text{H}$ da parafina e do ácido esteárico. A larga banda de baixa intensidade entre $1650-1700\text{ cm}^{-1}$ é associada à ligação $\nu\text{ C}=\text{C}$ do látex e a $\nu\text{ C}=\text{O}$ do ácido esteárico. A banda em 1450 cm^{-1} pode ser relacionada com as bandas das ligações $\delta\text{ CH}_3$ da parafina e as $\nu\text{ CH}_2$ e $\nu\text{ CH}_3$ do látex. O pico em 1370 cm^{-1} é atribuído à ligação $\delta\text{ CH}_3$ do látex e a banda em 838 cm^{-1} referente à ligação $\omega\text{ C}-\text{H}$ do látex. Em 714 e 722 há duas sutis bandas associadas às ligações $\delta\text{ CH}_3$ da parafina e $\rho\text{ CH}_2$ do ácido esteárico.

De acordo com a identificação das bandas de absorção presentes na curva do espectro de infravermelho dos componentes da mistura todas as bandas de absorção atribuídas ao látex e à parafina estão presentes no ligante, algumas bandas do ácido esteárico foram suprimidas no espectro do ligante. Provavelmente devido ao teor reduzido do ácido esteárico no ligante (5%) não ter apresentado todas as bandas na curva do espectro de infravermelho. A presença de todas as bandas e o não surgimento de outras demonstra que os materiais apenas se dispersaram na composição, não havendo reação ou formação de subprodutos entre os componentes.

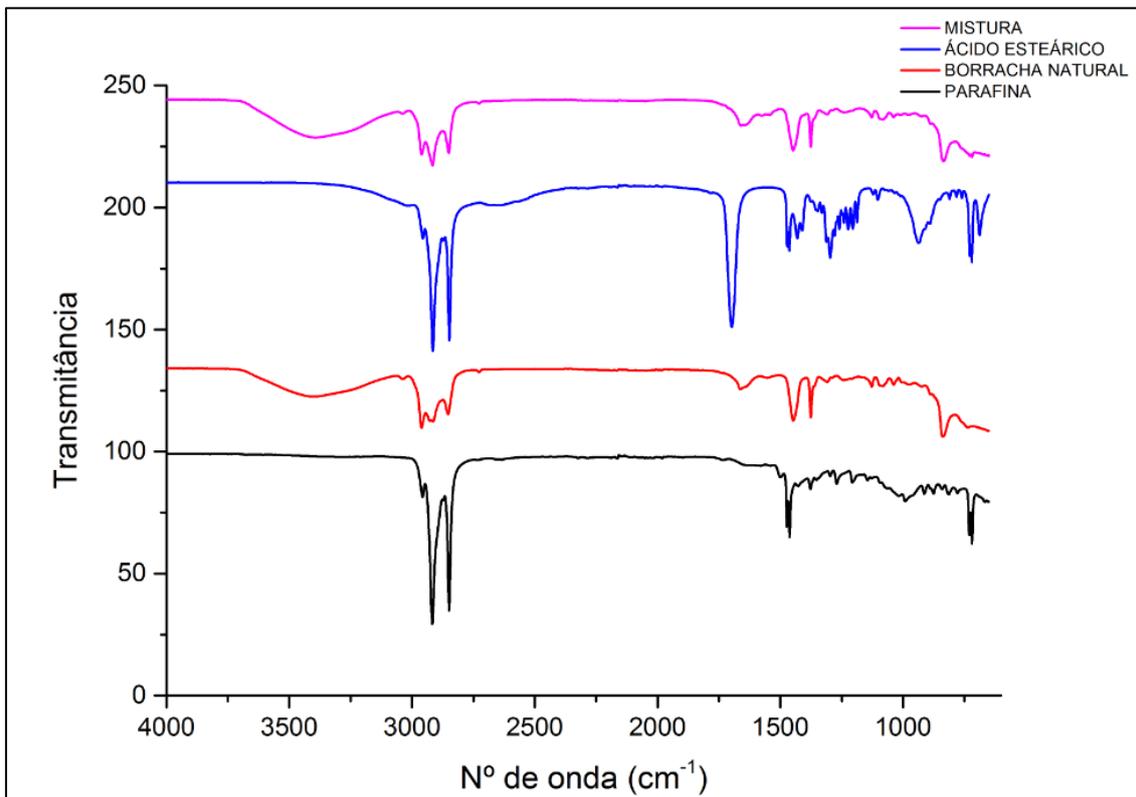


Figura 2323 - Espectros de absorção no infravermelho dos componentes e do ligante.

O espectro referente à mistura dos componentes comprova a presença de todos os elementos precursores sem evidências de formação de produtos secundários (Figura 23), através do agrupamento dos picos de todos os componentes separadamente. E os picos da mistura se assemelham em muitos pontos aos da borracha natural devido à presença em maior percentual desse componente na mistura.

5.2 Efeito da concentração de alumina na resistência das amostras durante processo de prensagem e vulcanização.

Ao observar as condições de integridade física das amostras durante o processamento, notou-se uma necessidade de redução do teor de alumina, devido à fragilidade das mesmas. O teor de pó mais baixo apresentou uma

considerável melhora na remoção da amostra do molde, também o manuseio após a vulcanização, devido ao aumento da resistência a verde com a redução da fragilidade. Outros parâmetros importantes que podem influenciar o processo de conformação e que devem ser controlados num pó cerâmico são o tamanho médio de partícula e sua distribuição, a área superficial e o nível de impurezas. Neste trabalho, foi mantido fixo estes parâmetros.

Assim, pelo desempenho apresentado na extração das amostras, descartou-se a mistura com 65% de pó, mesmo porque não apresentaram reprodutibilidade apesar das sucessivas tentativas. Além disso, o rendimento na vulcanização, foi muito abaixo do esperado, as amostras deterioraram-se na abertura dos moldes. Logo, novas misturas contendo teores de pó com percentual de 56, 58 e 60% vol foram utilizadas (Tabela 6) E após novos testes, foram definidas como composição final para obter o material do substrato, a alumina em concentrações de 56 e 58% vol. Logo, utilizando as proporções de 56 e 58% de volume de alumina, foram obtidas várias composições, variando a proporção de borracha natural em relação à parafina na mistura de 25% a 75% em massa de aditivo, conforme proporções e nomenclaturas estabelecidas na metodologia e descritas na Tabela 6. Logo, as composições das misturas finais estudadas e caracterizadas foram especificadas na Tabela 6. A partir dessa análise que se seguiu para as etapas posteriores de remoção dos ligantes e sinterização.

5.3 Avaliação do Efeito da calandragem no processo de mistura e conformação dos pós- Modelo A

A calandragem foi inserida no início dos estudos com a intenção de ser um método de homogeneização da mistura (Tabela 7). Com o desenvolvimento dos trabalhos, constatou-se não ser o método mais adequado no processamento das amostras e nas propriedades finais conforme Figura 24. Assim, essa etapa foi descartada na confecção das últimas amostras a 56% e 58% vol. de pó.

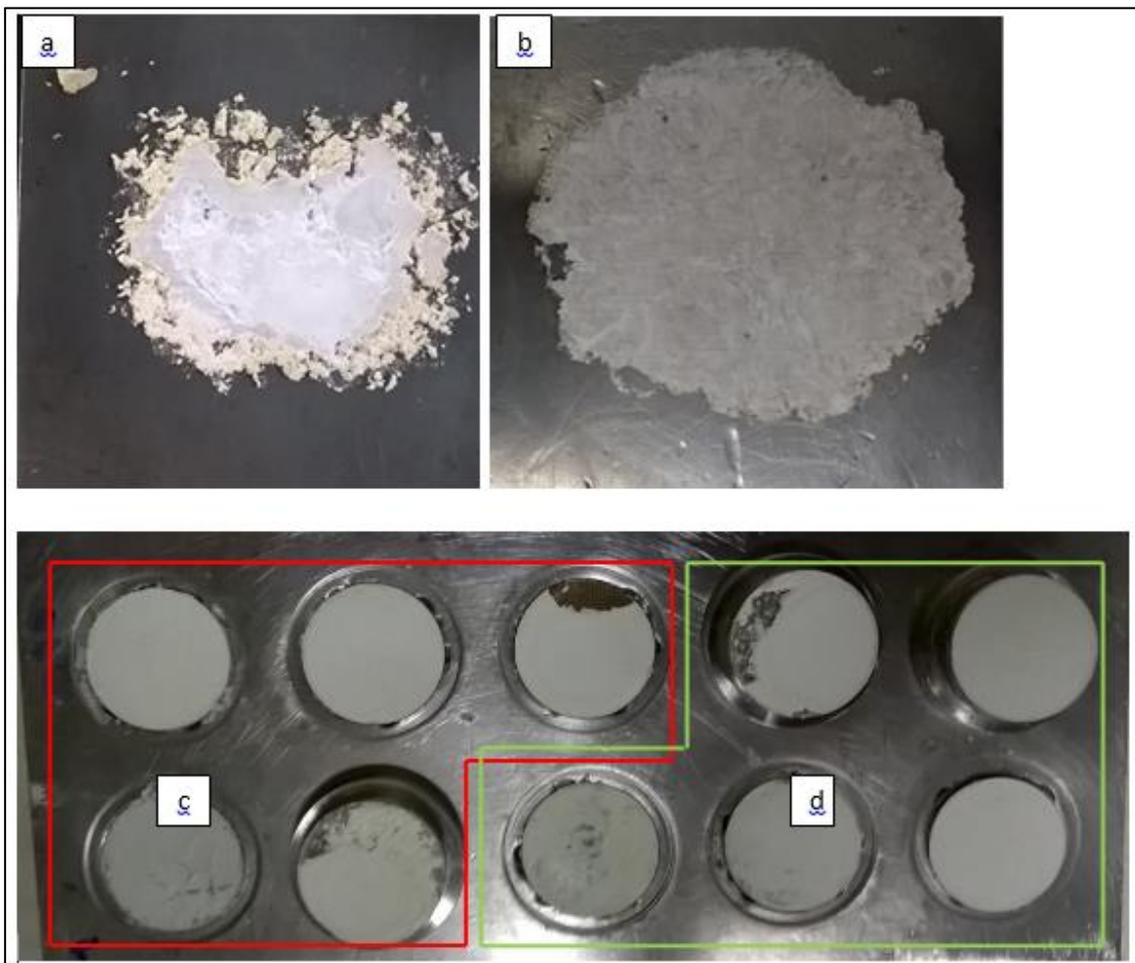


Figura 24 – (a) amostra 58BN2P3A, com calandra; (b) amostra 58BN2P3B sem calandra; (c) amostra 56BN2P3 com calandra; (d) amostra 56BN2P3 sem calandra (Fonte: autor 2020).

5.4 Otimização do processo de conformação por prensagem.

A conformação por prensagem seguida por vulcanização a 160°C se apresentou como uma das etapas mais críticas do processo, devido à falta de integridade das amostras que aderiam muito na superfície dos moldes conforme Figura 25.

Inicialmente, os moldes eram compostos de duas placas de metal onde após a calandragem, a massa homogeneizada era depositada diretamente sobre elas. Nessa primeira tentativa, os resultados de processamento ficaram muito abaixo do esperado, as amostras não apresentaram integridade na vulcanização

e extração do molde. Assim, esse sistema de prensagem não foi adequado, pois havia dificuldades na remoção das amostras que ficavam muito aderidas nas placas de metal, além de não termos o controle da espessura, sendo que o objetivo era de atingir 0,20 milímetros.



Figura 25 – Placas de metal com a amostra aderida (Fonte: autor, 2020).

Ao inserir a fita antiaderente, foi possível reduzir o problema da aderência, porém as amostras extraídas após aplicação de pressão e vulcanização, reproduziram a textura superficial da fita antiaderente, ficando com ondulações e rugosidade na superfície (Figura 26). Desta forma, houve necessidade de melhorar as condições da prensagem/vulcanização para a remoção da fita antiaderente.

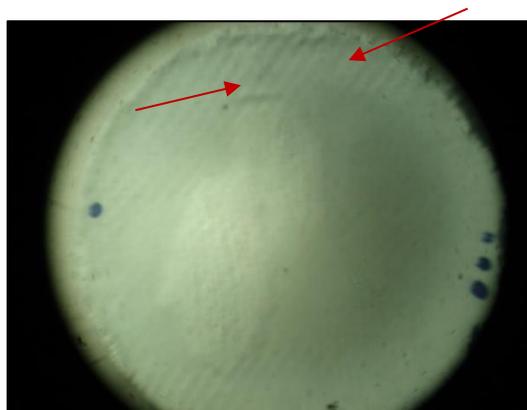


Figura 26 — Amostra removida do molde com ondulações na superfície (Fonte: autor, 2020).

Logo após a alteração do molde com a introdução de cavidades e pistões com fita anti aderente, as amostras produzidas ficaram mais íntegras, conforme demonstra a Figura 27. Desta forma foi possível avançar para a etapa posterior de extração do ligante.



Figura 277 – Peças extraídas após a colagem da fita antiaderente e alteração do molde (Fonte: autor, 2020).

Além de modificar o molde, reduziu-se a pressão aplicada para 40 Bar e o tempo de processo para 15 minutos. A integridade física das amostras pos extracao foi a característica que mais influenciou na decisão das composições finais a serem caracterizadas. Neste caso, as misturas com resultados mais adequados foram as de 56 e 58% vol. de pó, destacando-se as misturas com 56%, em especial a composição BN2P3(67 % de parafina) (Tabela 6), que se apresentou mais íntegra inclusive nas misturas com 58% vol. de alumina misturada (Tabela 6), conforme sequência da Figura 28. Logo, menor proporção de alumina e relação BN2P3 de ligantes BN/P de 0,33% possibilitou a obtenção de amostras mais resistentes a verde e com melhor desmoldagem.

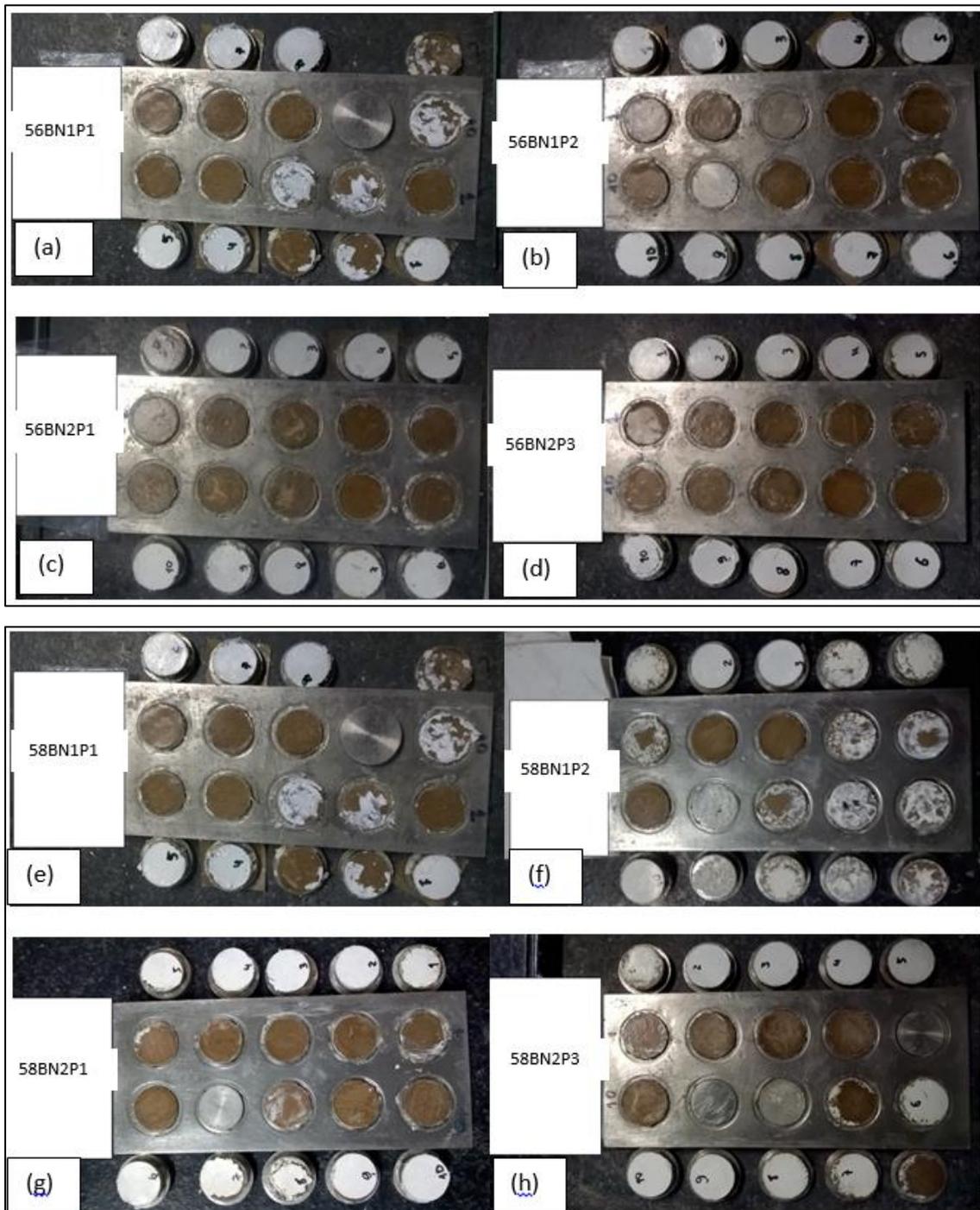


Figura 28 - Amostras prensadas (a) 56BN1P1 – 6 íntegras;(b) 56BN1P2 – 9 íntegras; (c) 56BN2P1 – 8 íntegras; (d) 56BN2P3 – 9 íntegras; (e) 58BN1P1 – 5 íntegras; (f) 58BN1P2 – 3 íntegras; (g) 58BN2P1 – 6 íntegras; (h) 58BN2P3 – 7 íntegras.

5.5 Sinterização das amostras

A etapa de sinterização ocorreu após o processo de extração dos aditivos e foi utilizado o forno CARBOLITE modelo HTF 1800, 6132W-240V. A rampa estabelecida para a sinterização iniciou o aquecimento a 300°C e finalizou em 1600°C antes da temperatura da fase líquida, para evitar a deformação e/ou colapso do material, perdendo a sua função.

As amostras iniciais produzidas com o molde de 10 cavidades, cuja espessura variou entre 0,30 e 0,50mm, devido ao tamanho dos pistões utilizados na prensagem das amostras que foram dimensionados com comprimentos que determinariam a espessura de prensagem de 1; 0,8; 0,5; e 0,2 mm e foram identificados conforme Figura 20, foram sinterizadas com êxito, apresentando substratos planos e com poucos defeitos superficiais, conforme pode-se observar na Figura 29.



Figura 29 - Amostras conformadas usando a matriz com 10 cavidades após sinterização.

Nesta etapa do trabalho verificou-se a viabilidade de se produzir substratos de alumina medindo a partir de 0,20 mm através do método de conformação por prensagem. Esta viabilidade foi demonstrada através de ajustes na matriz utilizada, bem como otimização das características da mistura, porcentagem de pó, tipo e concentração de aditivos e controle dos parâmetros de extração destes aditivos e sinterização. Com esses ajustes foi possível controlar a plasticidade, resistência a verde e fluidez do material na cavidade do molde, garantindo a deformação, fluidez e empacotamento das partículas durante a conformação.

Esta espessura de 0,20 mm está abaixo do limite de espessura estabelecido por outros autores para conformar materiais cerâmicos por prensagem que seria 0,50 mm.

Algumas alterações no processamento das placas foram realizadas e os resultados parciais estão no apêndice. Com estas alterações, pode-se comprovar a eficiência do procedimento para obter placas translúcidas e com espessura abaixo de 0,20 mm.

5.6 Caracterização das amostras após sinterização

Para fazer a caracterização das amostras após sinterização, foram utilizadas as amostras conformadas usando a matriz com 10 cavidades, que apresentaram entre 0,30 e 0,50mm de espessura, que embora tenha apresentado contornos irregulares e superfícies com aspecto rugoso, foram as amostras com maior reprodutibilidade após sinterização.

5.6.1. Resistividade elétrica

A determinação da resistividade elétrica foi realizada na etapa de definição das misturas. Logo, foram utilizadas somente amostras com duas concentrações de pó, a 65% e 60% vol.. Disponíveis na ocasião da análise de resistividade. As amostras submetidas a caracterização elétrica foram

identificadas com a nomenclatura especificada na Tabela 8 estabelecida de acordo com porcentagem de alumina em volume em relação a mistura, proporção de BN em relação a parafina (BN/P) ligante, a identificação segue na Tabela 8. Foram definidas essas amostras por apresentarem inicialmente uma maior reprodutibilidade na etapa de vulcanização.

Tabela 8 - Identificação das amostras submetidas a caracterização elétrica.

AMOSTRA	Teor de pó de alumina(%vol)	BN/P	Densidade aparente (g.cm-3)	Densidade Relativa (%)
13	60	BN1P2	3,609	91%
17	65	BN1P2	3,562	90%
28	60	BN2P3	3,639	92%
30	65	BN2P3	3,666	93%

(Fonte: Autor, 2020)

Os gráficos da Figura 30 mostram os resultados de resistividade elétrica obtida à temperatura ambiente até 800°C.

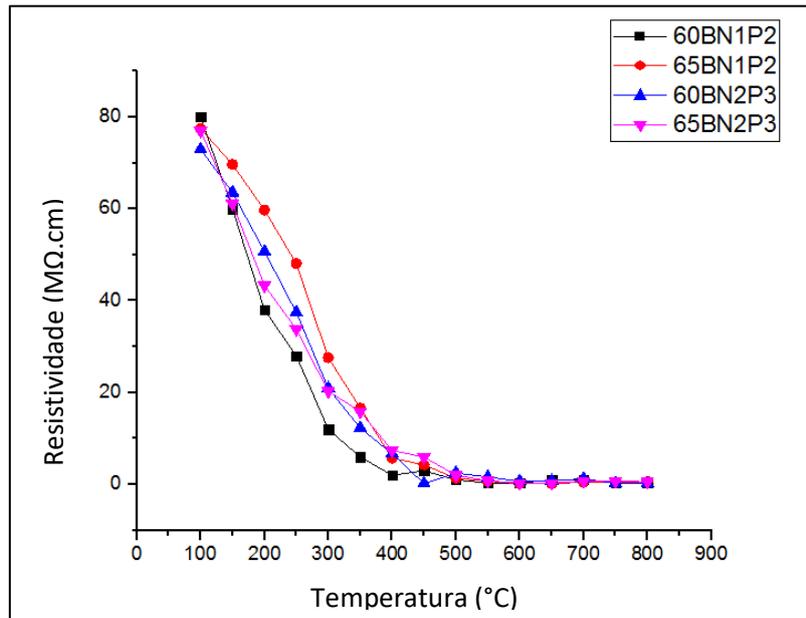


Figura 300 - Resistividade elétrica em função da temperatura de ensaio das amostras 60 e 65% vol. Nas combinações BN1P2 e BN2P3.

Todas as curvas evidenciam o aumento da resistividade entre a temperatura ambiente até aproximadamente 100°C, obtendo máxima resistividade, entre 74 e 80 MΩ.cm, a aproximadamente 100°C. Com o gradual aumento da temperatura até 800°C a resistividade diminuiu. Comportamento este esperado para isolantes elétricos, como alumina, onde a resistividade tende a diminuir com o aumento da temperatura, conforme demonstrado na Figura 30. Os valores encontrados, porém, estiveram abaixo dos encontrados na literatura quando a temperatura de sinterização empregada foi de 600°C. Essa tendência está relacionada aos valores encontrados da retração volumétrica, densidade aparente devido a um aumento da densificação das amostras (KAWASAKI, 1992). Na Figura 31 pode-se observar com maior amplitude que as amostras contendo maior porcentagem de BN (BN1P2) tendem a apresentar menor resistividade em comparação com BN2P3, mesmo em temperaturas altas. Por outro lado, as amostras com menor proporção de pó apresentam maior resistividade a partir de 600°C. Tendendo a diminuir apenas acima de 700°C. A maior porcentagem de parafina pode ter contribuído para a maior resistividade elétrica nestas composições.

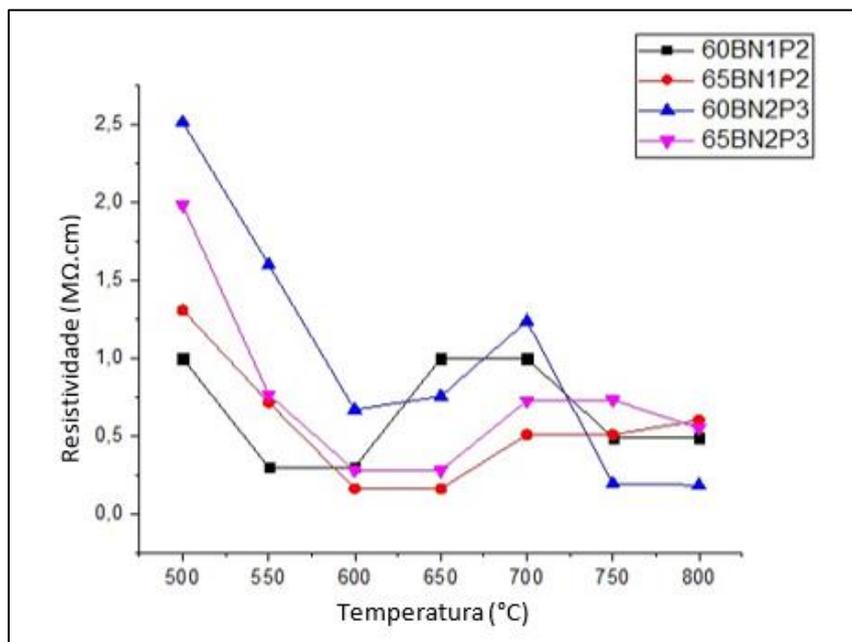


Figura 31 – Maior amplitude da Resistividade elétrica em função do aumento da temperatura de ensaio das amostras 60 e 65% vol. Nas combinações BN1P2 e BN2P3.

5.6.2. Densidade aparente

O gráfico representado pela Figura 32 apresenta os resultados referentes a densidade aparente das amostras sinterizadas a 1600°C variando a proporção de alumina e relação entre Borracha Natural e parafina. (Tabela 6). Observou-se uma densidade aparente média maior nas amostras com maior concentração de alumina. As amostras com 65% vol. contendo a relação de aditivos BN1P2 (menor porcentagem de BN, BN/P = 0,25) apresentaram a maior densidade aparente, 3,89 g/cm³ e conseqüentemente maior retração volumétrica. Entretanto, a amostra que apresentou melhores resultados de reprodutividade, resistência a verde e densidade aparente (3,46 g/cm³ em média), segundo demonstrado anteriormente, foi a de relação BN2P3 (67% de parafina e 33 % de BN, BN/P = 0,33) com 56% volume de alumina.

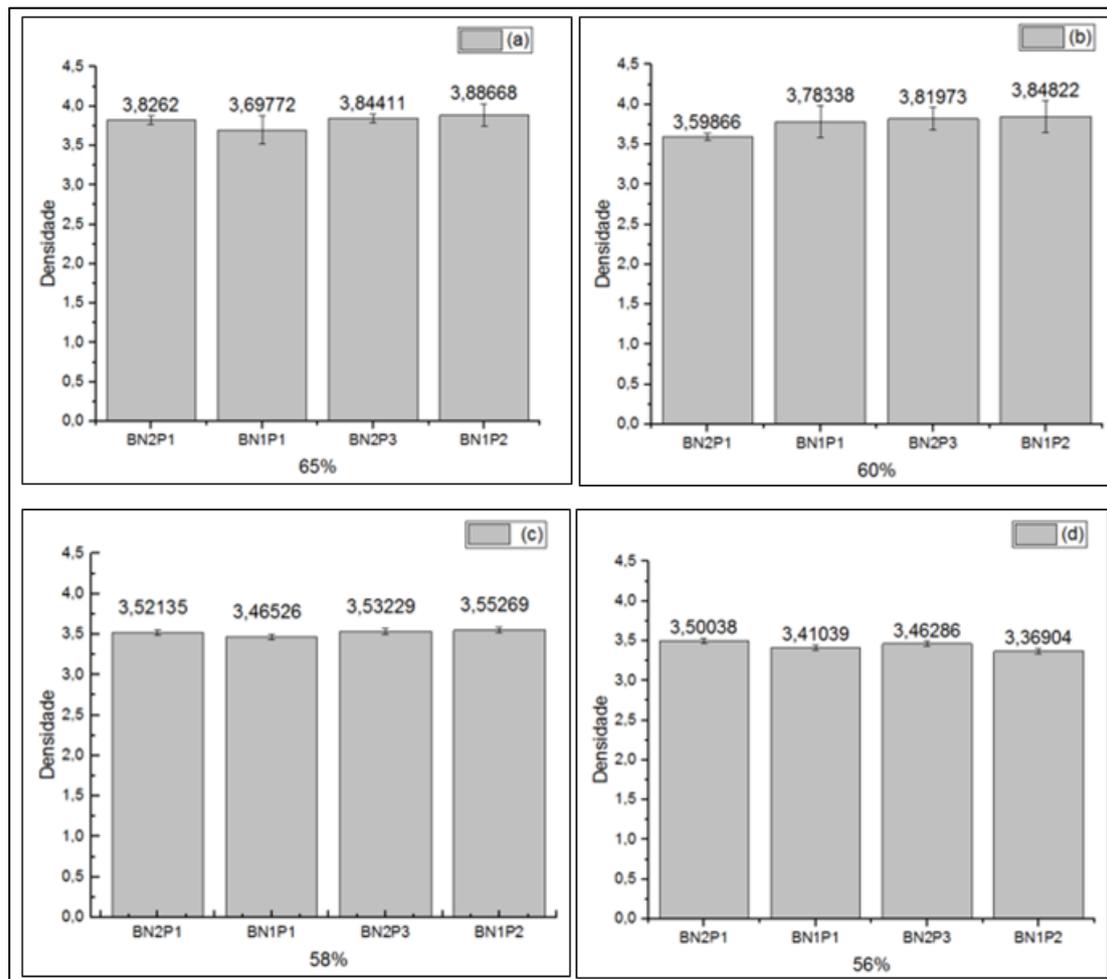


Figura 32 – Influência da concentração de alumina e proporção dos componentes do ligante na Densidade aparente (a) 65%; (b) 60%; (c) 58%; (d) 56%.

5.6.3. Retração volumétrica

Verificando os dados coletados, observou-se que em média as amostras que apresentaram a maior retração volumétrica, foram as obtidas com 56 e 58% vol. de pó, respectivamente. Entre as amostras de 56% e 58% a amostra com 56% e mistura BN2P3 e a amostra com 58% BN1P2, representadas na Figura 33, foram as que apresentaram maior índice entre todas, com 30,635% e 30,041%, respectivamente. Os valores da densidade aparente e retração volumétrica relativos ao processo de sinterização à 1600°C foram semelhantes aos encontrados por KAWASAKI (1992).

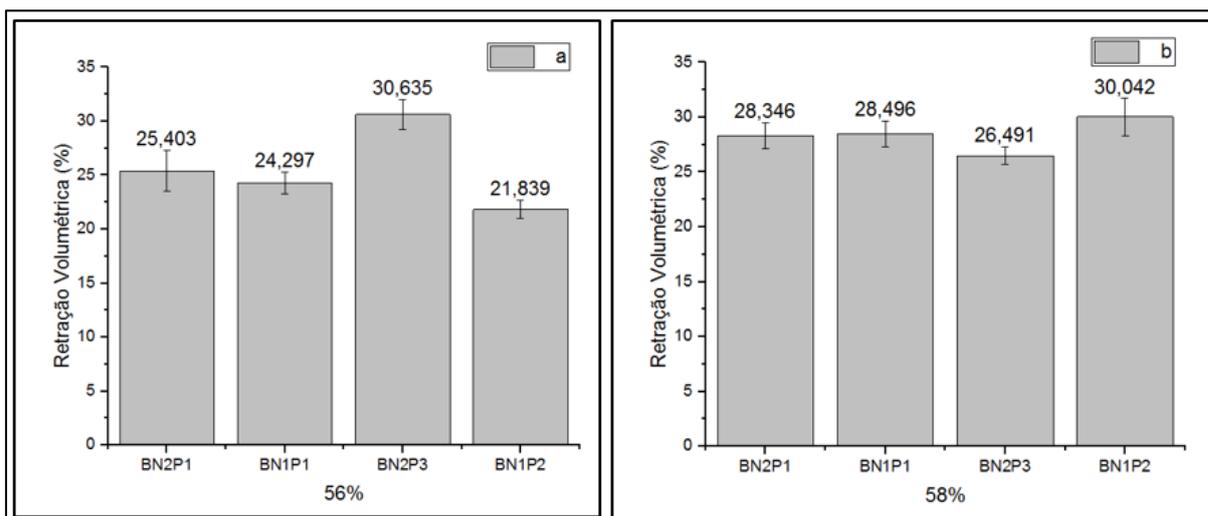


Figura 33 – Influência da concentração de alumina e proporção de ligantes (BN/P) na Retração Volumétrica.

5.7 Microestruturas das amostras sinterizadas

A análise da microestrutura foi realizada somente nas amostras com 56% e 58% vol. de alumina por apresentarem maior reprodutibilidade após prensagem e vulcanização. A Figura 34 apresenta as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras com 56 % de alumina em volume variando a proporção de Borracha Natural e parafina. Observa-se que as amostras com maior porcentagem de parafina (56-BN2P3) Figuras 34 e e f, tendem a apresentar menor tamanho de grão. Ainda neste ensaio, e na Tabela 9, as imagens confirmam que há uma relação entre a densidade e o tamanho de grão. Logo, estes resultados contribuem para explicar a maior densidade obtida para estas composições.

A partir das micrografias obtidas usando feixe de elétrons retroespalhados (Figura 35) também é possível observar a menor quantidade de poros na superfície da amostra 56BN2P3, comparativamente com as outras amostras. Ficando ainda mais evidente neste ensaio o menor tamanho de grão desta mesma amostra, o que resultará em uma maior resistência mecânica desta combinação.

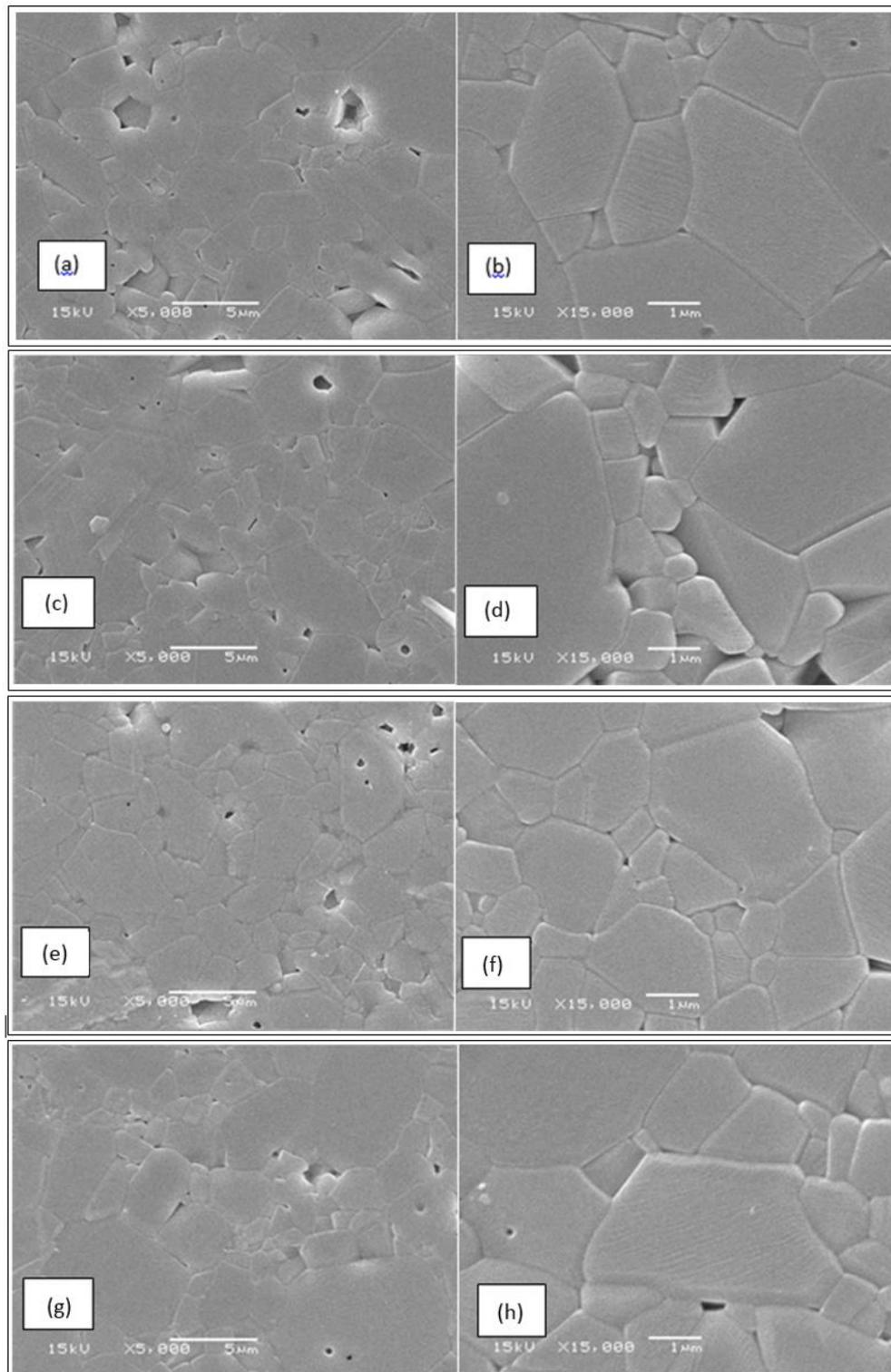


Figura 34 – Micrografia obtida por MEV usando feixe de elétrons secundários das amostras (a,b)56BN2P1 – 5.000X e 15.000X respectivamente; (c,d)56BN1P1–

5.000X e 15.000X, respectivamente, (e,f) 56BN2P3 – 5.000X e 15.000X respectivamente e (g, h) 56BN1P2 – 5.000X e 15.000X, respectivamente

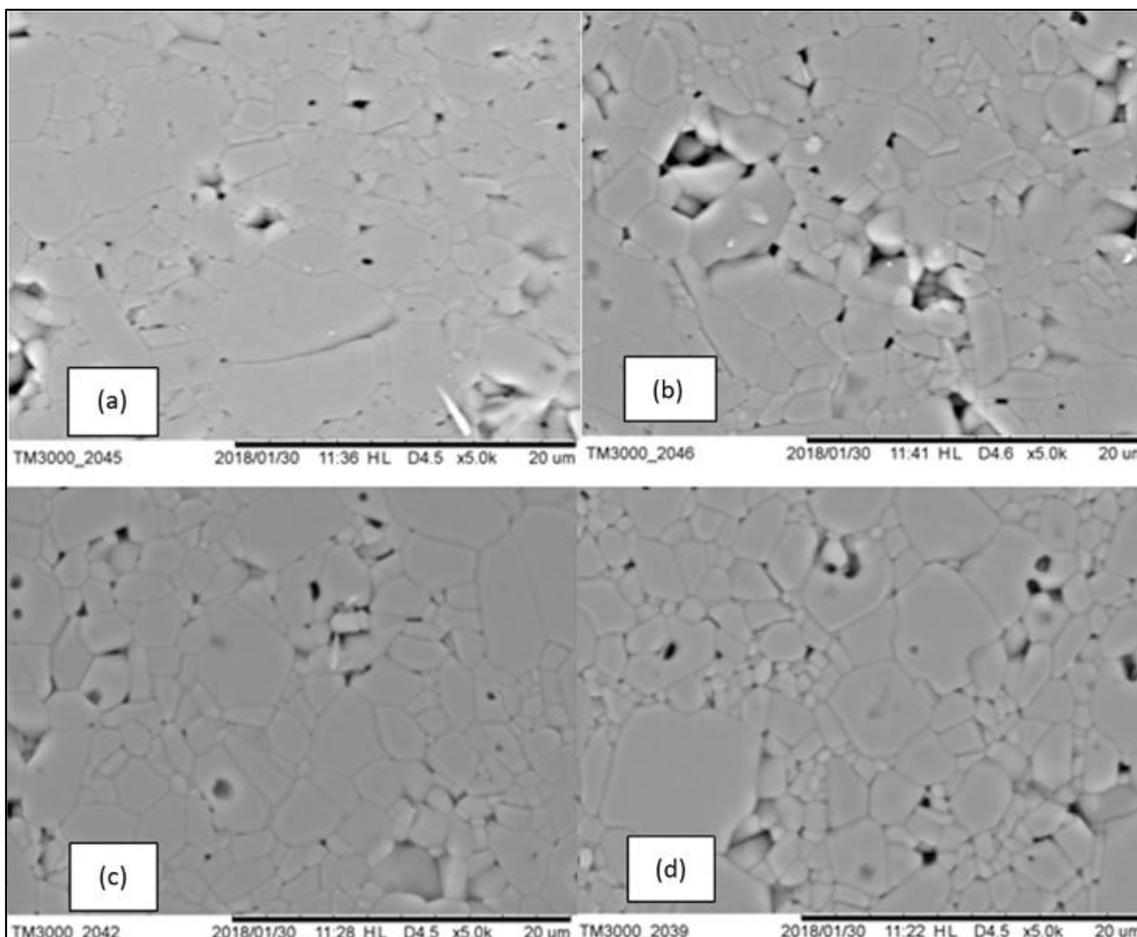


Figura 35 – Micrografia obtida por MEV usando feixe de elétrons retroespalhados das amostras – 5.000X (a)56BN2P1; (b) 56BN1P1; (c)56BN2P3 (d)56BN1P2.

Em relação ao tamanho médio de grão, Tabela 9, observou-se que a composição 56BN2P3, apresentou menor tamanho médio de grão. Este resultado pode ser atribuído a presença de menor porcentagem de Borracha natural em relação a parafina. Provavelmente a parafina tende a impedir o crescimento dos grãos e manter a densidade praticamente constante.

Tabela 9 - Relação entre Densidade e o tamanho de grão encontrado.

Composições	Densidade (g/cm³)	Tamanho médio de grão (µm)
56BN2P1	3,50	5,29
56BN1P1	3,41	4,34
56BN2P3	3,46	4,14
56BN1P2	3,37	5,45

(Fonte: Autor, 2020)

5.8 Propriedade Mecânicas – Ensaio de Flexão.

Os resultados do ensaio de flexão em três pontos referentes as amostras com as concentrações de 56 e 58, vol. de pó, respectivamente, estão apresentados na Tabela 10. Observa-se que as amostras com maior % de alumina e menor % de borracha natural em relação a proporção de parafina tendem a apresentar maior resistência a fratura (60,24 MPa). O que é esperado uma vez que estas composições apresentaram maior retração volumétrica, densidade aparente e menor porosidade. Estes resultados, abaixo de 65 Mpa, para todas as composições, apresentaram valores muito abaixo do esperado para amostras de alumina em formato de placa. O esperado para a alumina seria entre 260 e 370 MPa para uma densidade relativa acima de 90% (NOGUEIRA ET AL., 1993; MUTSUDDY, 1987; FANELLI, 1989; PAUL NIN, 1994; HARIMA, 2003). Esses valores muito inferiores ao encontrado na literatura, provavelmente podem resultar da realização do ensaio em amostras com espessura de 0,5 mm. Espessura muito abaixo das dos corpos de prova usualmente ensaiados na literatura.

Tabela 10 - Densidade aparente e média e resistência a flexão

Amostra	Densidade (g/cm ³)	Média da resistência flexão (Mpa)
56BN2P1	3,50	29.06
56BN1P1	3,41	53.87
56BN2P3	3,46	47,28
56BN1P2	3,37	42,20
58BN2P1	3,52	52,47
58BN1P1	3,46	55,05
58BN2P3	3,51	56,16
58BN1P2	3,55	60,24

(Fonte: Autor, 2020)

As Figuras 36 a e b apresentam os resultados da máxima resistência a flexão de algumas amostras referentes as composições BN1P2 e BN2P3 com 56% vol. de pós de alumina. Os resultados demonstram que algumas amostras apresentaram valores de tensão de ruptura próximo a 60 Ma.

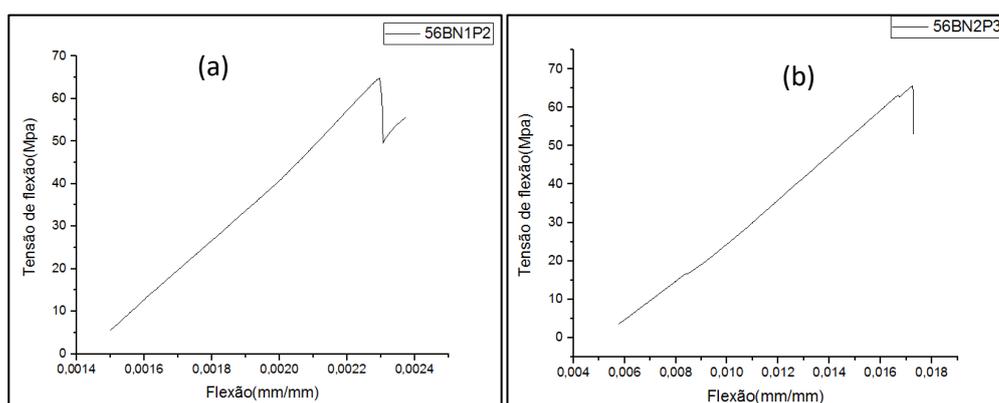


Figura 366 – Ensaio de Flexão das amostras com 56% de vol. de pós de alumina: (a) 56BN1P2, (b) 56BN2P3.

Após as análises finais, decidiu-se ensaiar mais amostras com a composição de pó 58% vol. para as composições (a) 58BN1P2 e (b) 58BN2P3.

Os resultados demonstram e retificam a análise sobre os valores estarem abaixo dos resultados da literatura, porém os valores máximos de resistência a flexão em alguns momentos ultrapassavam a casa dos 100 MPa conforme demonstra na Figura 37.

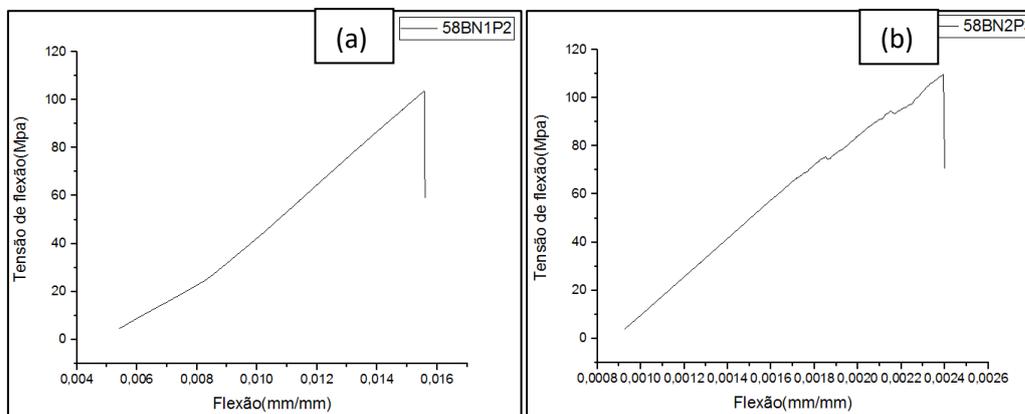


Figura 377 – Ensaio de Flexão das amostras com 58% vol. de pós de alumina e valores máximos de resistência a flexão ultrapassando 100MPa: (a) 58BN1P2 e (b) 58BN2P3.

Outros fatores contribuem com grande influência nas propriedades mecânica das amostras e devem ser levados em consideração, por exemplo, a microestrutura, densidade e acabamento superficial (RICHERSON, 2006). A qualidade do acabamento superficial da peça ensaiada interfere diretamente tanto nas propriedades mecânicas do material, como na distribuição de tensões, de acordo com THÜMMLER e OBERACKER, 1993.

Os valores de resistência mecânica da alumina apresentam grande variação, e para obter um valor confiável é necessário utilizar métodos estatísticos como o método de Weibull. A Figura 38 e a Tabela 11, apresentam os valores da tensão de ruptura de cada amostra ensaiada, referente a amostra Al_2O_3 - 58BN1P1, em escala crescente em relação os valores utilizados nos cálculos.

Observou-se uma grande variação nos valores de resistência à flexão entre as amostras, o que é comum para materiais cerâmicos, pois esta é dependente do tamanho, formato e quantidade de defeitos internos na peça.

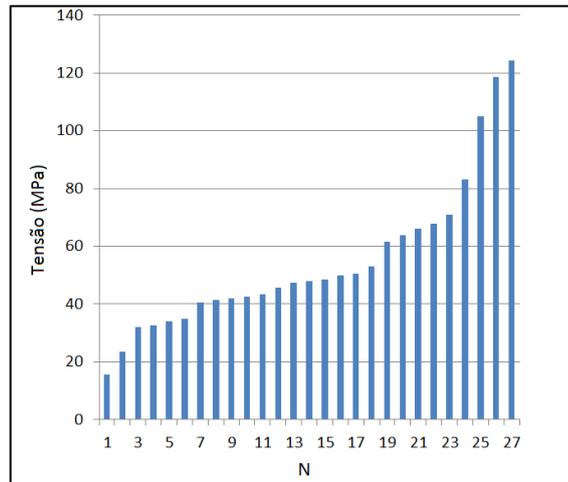


Figura 388 – Comparação da tensão de ruptura entre as amostras de Al_2O_3 - 58BN1P1

Seguindo o método de Weibull, os valores das tensões foram organizados em ordem crescente e calculou-se a probabilidade de sobrevivência P_s para cada uma das amostras, de acordo com a equação (7). De forma análoga foram calculados os valores $\ln(\sigma_{m\acute{a}x.})$ e $\ln(\ln(1/P_s))$ com a finalidade de estimar o Módulo de Weibull, conforme apresentado na figura 38.

$$P_s = \exp[-V(\sigma - \sigma_\mu/\sigma_0)m] \quad (\text{Eq. 7})$$

Os valores correspondentes a equação linear ($y = a + bx$) obtida por regressão linear da equação (7) são:

$$y = \ln(\ln(1/P_s)) \quad (\text{Eq. 8})$$

$$a = \ln(V) - m \ln(\sigma_0) \quad (\text{Eq. 9})$$

$$x = \ln(\sigma_r) \quad (\text{Eq. 10})$$

$$b = m \quad (\text{Eq.11})$$

Tabela 11 - Resultados de tensão máxima de flexão obtidos nas amostras de Al₂O₃ - 58BN1P1

Amostra	Ps	Tensão Máxima de Flexão (Mpa)	Força (Mpa)
1	0,018519	15,51	672.756.069
2	0,055556	23,48	729.438.378
3	0,092593	31,92	4.000.912.637
4	0,12963	32,51	2.368.218.642
5	0,166667	33,91	1.036.003.036
6	0,203704	35,00	2.485.204.724
7	0,240741	40,60	1.444.980.228
8	0,277778	41,53	3.043.686.697
9	0,314815	41,88	2.034.520.710
10	0,351852	42,51	4.454.907.253
11	0,388889	43,37	1.518.772.192
	0,425926	45,66	2.519.550.832
13	0,462963	47,47	2.374.941.055
14	0,5	47,91	4.569.687.071
14	0,537037	48,41	2.481.809.909
15	0,574074	49,99	5.758.802.293
16	0,611111	50,53	2.973.802.423
17	0,648148	53,15	3.038.414.200
18	0,685185	61,49	2.910.957.161
19	0,722222	63,79	1.752.233.913
20	0,759259	66,19	3.839.189.188
21	0,796296	67,79	3.596.199.328
22	0,833333	71,08	5.475.735.134
23	0,87037	83,03	4.399.609.908
24	0,907407	104,94	6.842.417.191
25	0,944444	118,50	11.503.109.109
26	0,981481	124,25	7.760.021.795
27	0,018519	15,51	672.756.069

(Fonte: Autor, 2020)

Os parâmetros e dados foram utilizados para desenvolver a aplicação da estatística de Weibull na avaliação da tensão de ruptura a flexão, conforme Figura 39, das placas sinterizadas submetidas ao ensaio de flexão, Figura 40.

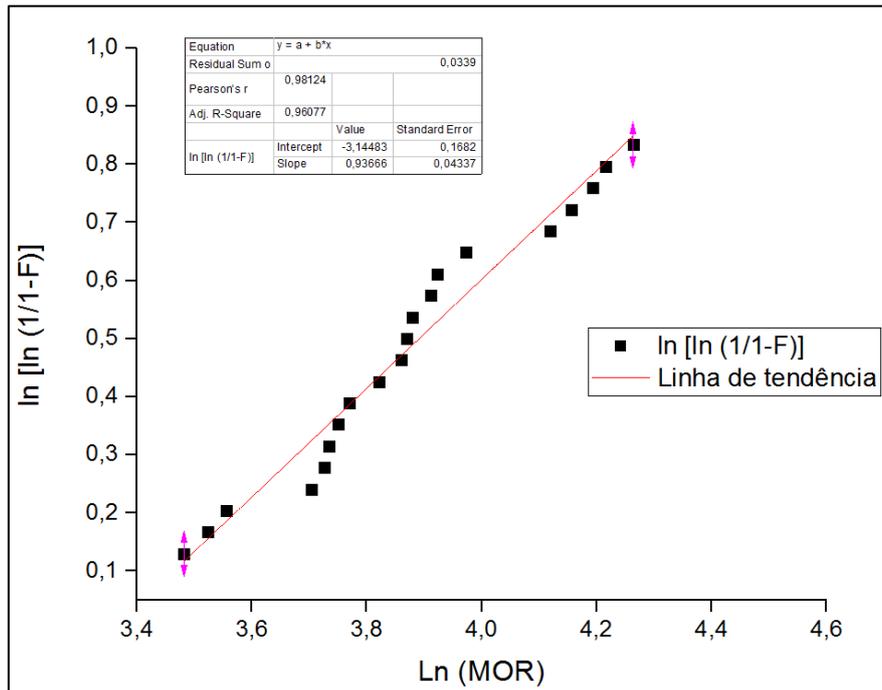


Figura 39 – Estatística de Weibull na avaliação da tensão de ruptura a flexão da amostra 58BN1P1.

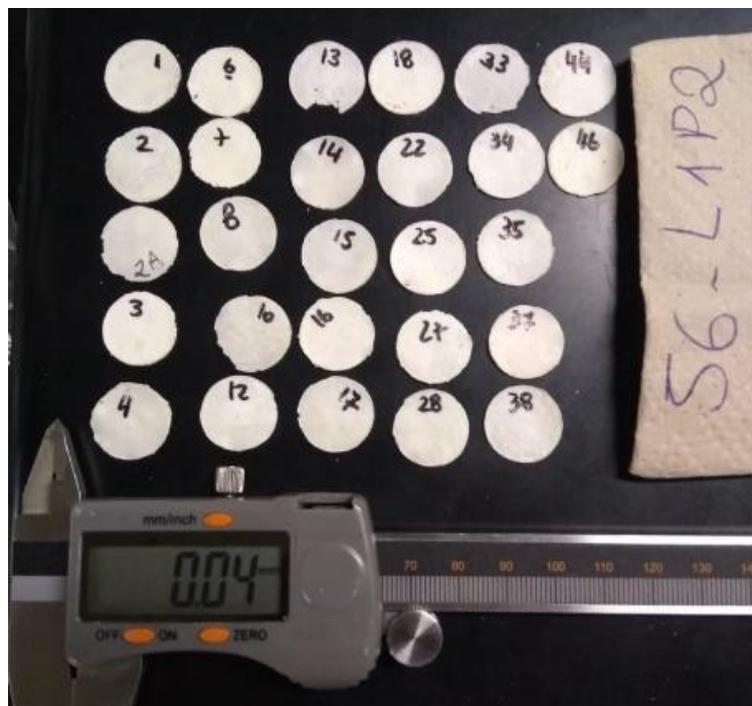


Figura 40 – Preparação para ensaio de Flexão das amostras sinterizadas

Assim identificou-se através da regressão linear o valor de $a \cong 5,62$ e o valor de $m \cong 4,5$ que é o valor do módulo de Weibull. Este valor está dentro da faixa do módulo para cerâmicas tradicionais, onde o m encontra-se entre 2 e 5 mas não está condizente com valores de m entre 10 ou 20 que são para cerâmicas avançadas previstas em literatura nem com o m de valor 12 esperado nesta prática. O número amostral pode originar um valor de m abaixo do esperado, necessitando aumentar o número de amostras para obtermos valores condizentes à literatura para a alumina. Outro fator que pode ter contribuído para o baixo valor de m foi o fato de não ter sido realizada uma triagem das amostras com defeitos aparentes, pois algumas amostras apresentaram empenamento. Este defeito poderia ser minimizado através de procedimentos de acabamento superficial, tais como lixamento e polimento das amostras. Apesar de o valor de m ser abaixo do que o esperado os valores de tensão à ruptura estão coerentes com a alumina, que é de 150-450 Mpa (Lynch, 1981).

6. CONCLUSÕES

Com este trabalho foi possível estabelecer os parâmetros de processamento adequados para conformação por prensagem de substratos de alumina usando ligantes naturais a base de borracha natural e parafina. Assim, substratos de alumina com bom acabamento superficial e espessura média abaixo de 0,15mm, antes da sinterização e 0,20 mm após sinterização foram obtidos.

A caracterização do particulado (alumina precursora) feita por distribuição granulométrica a laser apresentou diâmetro médio de 1,71 μm . Por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi possível observar partículas aglomeradas medindo abaixo de 1 μm .

O ensaio de espectroscopia infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) empregado na caracterização dos componentes da mistura (ligante) confirmou a presença de todas as bandas, não havendo reação ou formação de subprodutos entre os componentes.

A variação da proporção de borracha natural e de parafina no ligante alterou significativamente as propriedades finais dos substratos já sinterizados. Amostras contendo menor concentração de borracha natural, como a composição BN2P3, tendem a apresentar melhor desempenho.

A mudança de proporção de borracha natural não afetou significativamente a reprodutibilidade do processo, exceto para mistura 56BN2P3, que apresentou resultado superior. Após a sinterização foi observado por MEV que as amostras referentes a composição 56BN2P3 apresentaram grãos com menor tamanho médio e com morfologia mais uniforme. Além de menor porosidade. O que contribuiu com a maior densificação e retração linear nestas amostras. Este resultado pode ser atribuído à adição de maior percentual de parafina que se sobrepôs ao efeito do tamanho de partículas das composições.

O aumento da concentração de alumina ocasionou o aumento da densidade das peças sinterizadas e a sutil redução da retração, porém a

reprodutibilidade das amostras no processo de fabricação foi reduzida devido à fragilidade das peças. Logo, a reprodutibilidade após prensagem tende a reduzir com o aumento do teor de pó de alumina. Este comportamento resulta da menor quantidade de ligante, que tende a diminuir a resistência a verde, o que causa fratura da placa na desmoldagem. Assim, o teor de pó de alumina mais adequado para a reprodução da amostra é de 56% em volume. Logo a amostra que apresentou melhor reprodutibilidade e resistência a verde, segundo demonstrado anteriormente, foi a composição BN2P3 com 56% volume de alumina e 66% de parafina, e consequentemente maior densidade média, 3,46 g/cm³.

A adição de maior concentração de parafina (BN2P3) contribuiu na obtenção de substratos de alumina contendo menor quantidade de poros superficiais e menor tamanho de grão resultando na obtenção de amostras com maior integridade física, maior densidade e consequentemente maior resistência mecânica.

Problemas de homogeneidade dos substratos foram devido a vazamentos do molde e pouca fluidez, decorrente da vulcanização da borracha natural.

As amostras apresentaram resistividade elétrica na ordem de 80 MΩ.cm, a aproximadamente 100°C valores característicos de material isolante elétrico como alumina.

A otimização da proporção de aditivos naturais e sintéticos adequadas ao processo de conformação por prensagem bem como ajustes da matriz tornou possível a obtenção de substratos finos de alumina com espessura média abaixo de 0,20mm e densidade acima de 90% utilizando aditivos naturais e renováveis como plastificantes e ligantes.

SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- Continuar as etapas de caracterização mecânica e elétrica das amostras obtidas usando a proporção 56 BN2P3;
- Testar outras ceras oriundas de fonte natural, substituindo a parafina e tornando o processo mais sustentável;
- Testar outros métodos de aparatos para auxiliar na sinterização para obter peças mais planas, evitando ondulações;
- Conformar amostras de alumina com outras proporções de borracha natural e parafina tendo em vista aumentar a resistência a flexão;
- Obter substratos cerâmicos com a alumina e outros óxidos, controlando o tamanho de partícula do pó inicial.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBANO, M. P.; GARRIDO, L. B. Influence of the slip composition on the properties of tape-cast alumina substrates. **Ceram. Inter.**, v. 31, n. 1, 2005. 57-66.

ALUMINUM Oxide, Al₂O₃ Ceramic Properties. [S.l.]: Accuratus, c2013. Disponível em: <<https://www accuratus.com/alumox.html>>. Acesso: 23 abr. 2017.

AMORÓS Albero, J. L. A operação de prensagem: considerações técnicas e a sua aplicação industrial. Parte I: O preenchimento das cavidades do molde. **Cerâmica Industrial**, v. 5, n. 5, set./out. 2000.

AMORÓS Albero, J. L. A operação de prensagem: considerações técnicas e sua aplicação industrial. Parte III: Variáveis do processo de compactação. **Cerâmica Industrial**, v. 6, n.1, p.0, Janeiro/Fevereiro, 2001

ASHIS K. D.; KOUSHIK B. Dry sliding wear of zirconia-toughened alumina with different metal oxide additives. **Ceramics International**. v. 35, n. 3, p. 997-1002, Apr., 2009.

BALASUBRAMANIAN, S.; SHANFIELD, D. J.; NIESZ, D. E. **Effect of externally applied plasticizer on compaction behavior of spray-dried powders**. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 85, n. 4, p. 749-754, 2002.

BEISER, Artur. **Concepts of modern physics**. 4. ed. New York: Mcgraw-Hill Book, 1990.

BERNARDO A. DA SILVA, VINICIUS DE SOUZA GODIM DE OLIVEIRA, MARCO DI LUCCIO, DACHAMIR HOTZA, KUROSCHE REZWAN, MICHAELA WILHELM, Characterization of functionalized zirconia membranes manufactured by aqueous tape casting, *Ceramics International*, Volume 46, Issue 10, Part B, 2020, Pages 16096-16103, ISSN 0272-8842, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.03.162>.

BORATTO, Miguel Henrique. **Investigação de propriedades de filmes finos de al₂O₃ para aplicação em dispositivos eletrônicos**. 93 f. 2014.

BOSCHI, A. O. Fabricação de cerâmicas avançadas. **Inf. INT**, v. 20, n. 41, p. 16-18, jan./abr. 1998.

BRASIL ALUMÍNIO. [S.l.]: [s.n.], c2016. Disponível em: <<http://brasilaluminio.com.br/pt>>. Acesso em: 16 ago. 2017.

BRESSIANI, J. C., BRESSIANI, A. H. A. Cerâmicas à base de zircônia. **Inf. Int**, v. 20, n. 41, jan./apr. 1988.

BITENCOURT, José Francisco Sousa (Catálogo USP) São Paulo, 2013. **Produção e caracterização de óxido de alumínio, aluminato de magnésio e filmes finos de óxido de alumínio para aplicações em radioterapia e dosimetria ambiental** Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Microeletrônica

CALLISTER Jr., W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. Rio de Janeiro: LTC, 2002.

CALLISTER JUNIOR, William D.; RETHWISCH, David G. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 9. ed. Rio de Janeiro, RJ: LTC, 2016.

CERAMIC Processing. London: Chapman & Hall, 1995. 217 p.

CHUNLIN ZHOU, BENXUE JIANG, JINTAI FAN, XIAOJIAN MAO, LIANGJIE PAN, YIGUANG JIANG, LONG ZHANG, YONGZHENG FANG, Translucent Al₂O₃ ceramics produced by an aqueous tape casting method, *Ceramics International*, Volume 42, Issue 1, Part B, 2016, Pages 1648-1652, ISSN 0272-8842, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.09.117>.

DA ROCHA, E.; LOVISON, V.; PIEROZAN, N. - **Tecnologia de transformação dos elastômeros**. São Leopoldo, 2003.

DIAS, T. Placas cerâmicas obtidas por colagem de fita. São Carlos, **Revista Matéria**, v. 13, n. 3, pp. 448 – 461, 2008. Disponível em: <<http://www.materia.coppe.ufrj.br/sarra/artigos/artigo11031/>>. Acesso em: 26 mar. 2018.

ESCOBAR, C. F. **Desenvolvimento de novo ligante para o processo de moldagem de pós por injeção**. 2013, 114 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia dos Materiais) - Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M-UFRGS/RS, Porto Alegre.

ENGENHARIA DE MATERIAIS, U. S. P. **Caracterização mecânica e térmica da borracha natural formulada e vulcanizada dos clones: GT 1, IAN 873, PB 235 e RRIM 600**. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 19, n. 1, p. 63-71, 2010

FANELLI, A. J.; SILVERS, R. D.; FREI, W. S. and MARSH, G. B. New aqueous injection molding for ceramic powders. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 72, n. 101, p. 1833-1836, 1989.

FARAH, M. A. **Petróleo e seus derivados: definição, constituição, aplicações, especificações, características de qualidade**. LTC, Rio de Janeiro, 2012.

FEIGHERY, A. J.; IRVINE, J. T. S. Effect of alumina additions upon electrical properties of 8% mol yttria-stabilised zirconia. **Solid State Ionics**, Vol. 121, p. 209-216, 1999.

GAGNON, K. D. et al. **Chemical modification of bacterial elastomers: 1. Peroxide crosslinking.** *Polymer*, v. 35, n. 20, p. 4358-4367, 1994.

GERMAN, R. M. **Powder Metallurgy Science.** 2. ed. Princeton, N.J.: Metal Powder Industries Federation (MPFI), 1994.

GERMAN, R. M. **Coarsening in Sintering: Grain Shape Distribution, Grain Size Distribution, and Grain Growth Kinetics in Solid-Pore Systems,** *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 35:4, 263-305, 2010.

GRIMA, MM Alvarez et al. **New concept of co-agents for scorch delay and property improvement in peroxide vulcanization.** *Rubber chemistry and technology*, v. 79, n. 4, p. 694-711, 2006.

HARIMA, E. **Estudo da moldagem de pós de alumina por injeção com ênfase na formulação e remoção de ligante.** Tese (Doutorado em Engenharia) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

HOTZA, D. Artigo revisão: colagem de folhas cerâmicas. São Paulo, **Cerâmica**, v. 43 n. 283-284, p. 159-166. Dec. 1997. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0366-69131997000400002&lng=en&nrm=iso>. Acesso em: 14 abr. 2017.

HOTZA, D., GREIL, P. Review: Aqueous tape casting of ceramic powders. *Materials science and engineering*, v.A202, p.206-217, 1995.

HOTZA, Dachamir. **Review article: tape casting.** *Cerâmica* [online]. 1997, vol.43, n.283-284, pp.159-166. ISSN 1678-553. <https://doi.org/10.1590/S0366-69131997000400002>.

HYATT E. P., Making Thin, Flat Ceramics -³/₄ A Review. *Am. Ceram. Soc. Bull.* 65 (4): 637-8, 1986.].

J. HEINRICH, Folienguß. In: J. Kriegesmann, (Ed.) *Technische keramische Werkstoffe*. Köln, Deutscher Wirtschaftsdienst, 1991. p. 3.4.6.0/1-13.

JÉRÉMY MARIE, JULIE BOURRET, PIERRE-MARIE GEFFROY, AGNÈS SMITH, VINCENT CHALEIX, THIERRY CHARTIER, Eco-friendly alumina suspensions for tape-casting process, *Journal of the European Ceramic Society*, Volume 37, Issue 16, 2017, Pages 5239-5248, ISSN 0955-2219, <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.04.033>.

JONES, J. T.; BERARD, M. F. **Ceramics, industrial processing and testing.** 2nd. Iowa: Iowa State University Press/Ames, 304p.

KAWASAKI, Jorge Massato. Resistividade elétrica de cerâmicas de alumina a temperatura ambiente e a 600°C / Jorge Massato Kawasaki. São Carlos: UFCar, 2009. 105f. Dissertação (Mestrado) – Universidade federal de São Carlos, 1992.

KAYA C, HE J.Y, GU X, BUTLER E.G, Nanostructured ceramic powders by hydrothermal synthesis and their applications, Microporous and Mesoporous Materials, Volume 54, Issues 1–2, 2002, Pages 37-49, ISSN 1387-1811, [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(02\)00334-7](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(02)00334-7).

KINGERY, W. D., BOWEN, H.K., UHLMANN, D.R. **Introduction to ceramics**. 2nd. John Wiley& Sons, 1976.

KOSHIMIZU, L. **Conformação visco-plástica por rolos a frio e caracterização de substratos de alumina**. São Carlos: UFSCar, 2008. 122 f.

LINDE, D.R.; “**CRC Handbook of Chemistry and Physics**”; CRC Press; Boca Raton, Section 9; p. 65 a 75, 2004-2005

LOAN, L.D. - **Mechanism of Peroxide Vulcanization of Elastomers**, Rubber Chem. Technol., 40, 149, 1967.

MANSOORI, G. A.; BARNES, H. L; WEBSTER, G. M. “**Petroleum Waxes**” Chapter 19 in “**Fuels and Lubricants Handbook**”. ASTM int’l, West Conshohocken, PA, p. 523-558, 2003.

MARTÍN MUNICIO, A.; COLINO MARTINEZ, A. **Diccionario Español de la Energía**. Repsol YPF, Madrid, 2004.

MARTIN TRUNEC, JAROSLAV KASTYL, PREMYSL STASTNY, STEFANIE HILDEBRANDT, Processing of large and complex-shaped fine-grained alumina bodies with high transparency, Journal of the European Ceramic Society, Volume 41, Issue 3, 2021, Pages 2016-2022, ISSN 0955-2219, <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.10.065>.

MICHELINE DOS REIS ARAÚJO, DACHAMIR HOTZA, ROLF JANSSEN, WILSON ACCHAR, Processing and properties of tape-cast alumina/zirconia laminates composites, Journal of the European Ceramic Society, Volume 39, Issue 12, 2019, Pages 3462-3465, ISSN0955-2219, <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.03.034>.

MORTON M., **Rubber Technology**, 2nd Edition, Van Nostrand Reinhold, NY, 1989

MUNRO, R. G. Evaluated material properties for a sintered alfa-alumina. Westerville, **Journal American Ceramic Society**, v. 80, n. 8, p. 1919-1928, 1997.

MUSSER, B. J.; KILPATRICK, P. K. Molecular Characterization of Wax Isolated from a Variety of Crude Oils, **Energy Fuels** 12, p 715-725, 1998.

MUTSUDDY, B. C. Mechanical properties of injection molded ceramics. **Powder Metallurgy International**, v. 19, n. 2, p. 43-45, 1987.

NAYAK, S., SINGH, B.P., BESRA, L., CHONGDAR, T.K., GOKHALE, N.M. AND BHATTACHARJEE, S. (2011), Aqueous Tape Casting Using Organic Binder: A Case Study with YSZ. *J. Am. Ceram. Soc.*, 94: 3742-3747. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04666.x>

NOGUEIRA, R. E. F. Q.; EDIRISINGHE, M. J. and GAWNE, D. T. Fabrication of engineering ceramics by injection moulding a suspension with optimum powder properties, part II: Mechanical properties and wear behaviour. **Journal of Materials Science**, v. 28, p. 4821-4828, 1993.

NUNES, R. L. S.; NEVES, G. A.; SANTANA, L. N. L.; e FERREIRA, H. C. **Placas cerâmicas obtidas pelo processo de laminação utilizando resíduo de granito**. Anais 47° CBC, João Pessoa, 2003.

PAUL LIN, S. T.; GERMAN, R. M. The influence of powder loading and binder additive on the properties of alumina injection-moulding blends. **Journal of Materials Science**, v. 29, p. 5367-5373, 1994.

PARDO, A. R. F. **Processamento visco-plástico e conformação cerâmica por rolos a frio a partir de suspensões concentradas de alumina**. São Carlos: UFSCar, 2006. 118 p.

PREMYSL STASTNY, ZDENEK CHLUP, MARTIN TRUNEC, Gel-tape casting as a novel method for the production of flexible fine-grained alumina sheets, *Journal of the European Ceramic Society*, Volume 40, Issue 7, 2020, Pages 2542-2547, ISSN 0955-2219, <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.10.042>.

PREMYSL STASTNY, ZDENEK CHLUP, KLARA CASTKOVA, MARTIN TRUNEC, High strength alumina tapes prepared by gel-tape casting method, *Ceramics International*, Volume 47, Issue 5, 2021, Pages 6988-6995, ISSN 0272-8842, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.11.048>.

PUGH, Robert. **Surface in advanced ceramic processing**. New York: Marcel Dekker Inc. New York –USA, 1994.

QUIMIDROL Ficha Técnica da Parafina - http://www.quimidrol.com.br/media/blfa_files/Parafina_Solida_Industrial_pdf acesso em 26 out. 2018

RAKESH KRISHNAN P.P, SUJITH VIJAYAN, PRAVEEN WILSON, P. ARUN KUMAR, K. PRABHAKARAN, **Aqueous tape casting of alumina using natural rubber latex binder**, *Ceramics International*, Volume 45, Issue 15, 2019, Pages 18543-18550, ISSN 0272-8842, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.06.075>

RAHMATI, M, MOZAFARI, M. Biocompatibility of alumina-based biomaterials—A review. *J Cell Physiol*. 2019; 234: 3321– 3335. <https://doi.org/10.1002/jcp.27292>

REED, James. **Introduction to the Principles of Ceramic Processing**. New York, John Wiley & Sons: 1988.

RICHERSON, D. W. **Modern Ceramic Engineering**, 3 ed., Boca Raton: Taylor & Francis, p. 217-226, 2006.

RICHERSON, D. W. **Modern ceramic engineering: Properties, Processing, and Use in Design**. New York: Marcel Dekker, 1992.

SAMPAIO, J. A.; ANDRADE, M. C.; DUTRA, A. J. B. Bauxita. Rochas & Minerais Industriais. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2005.

SANTANA, Lisiane Navarro de Lima. **Aplicação do processamento viscoplástico para a obtenção de placas cerâmicas laminadas**. Florianópolis, 2002. xviii, 133 f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica.

SANTOS, Renivaldo José. **Obtenção de compósitos de borracha natural com resíduo industrial de couro reticulados com diferentes peróxidos**. p10-16 / Tese (Doutorado)–Universidade Estadual Paulista.Faculdade de Ciências, Bauru, 2014

SANTOS, P.S., SANTOS, H.S., TOLEDO, S.P. Standard Transition Aluminas, Electron Microscopy Studies. **Materials Research**, v. 3(4), p. 104-114, 2000.

SETZ, L. F. G. et al. Estudo da conformação de substratos cerâmicos por laminação a partir de suspensões concentradas de alumina (Rolling study of ceramic substrates from concentrate alumina suspensions). **Cerâmica**, São Paulo, v. 57, n. 344, out./dez. São Paulo 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/S0366-69132011000400006>>. Acesso em: 21 maio de 2015.

SHANEFIELD, D.J. **Organic Additives and Ceramic Processing**. 2.ed. Boston / Dordrecht / London: Kluwer Academic Publishers, 1999.

SOLOMONS, T.W.G. Química Orgânica. 8. Ed. Rio de Janeiro, v.2, 2005.

STEVENS, R. **Zirconia and zirconia ceramics**. Magnesium Elektron, v. 113, 1986.

SUDÉRIO, Vilma Maria et al. **Influência da abertura de laminação e do diâmetro dos rolos sobre a compactação de placas cerâmicas**. In: Anais do XVI Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Porto Alegre 2004.

THÜMMLER, F.; OBERACKER, R. **An introduction to powder metallurgy**. London: Institute of Materials, página 312, 1993.

VAN VLACK, L. H. Propriedades dos materiais cerâmicos. Blücher, 1973. Modern Ceramic Engineering.

XUESONG LU, JULIAN R.G. EVANS, STEPHEN N. HEAVENS, A comparison of the tape casting of α - and β -alumina, Journal of the European Ceramic Society, Volume 32, Issue 16, 2012, Pages 4219-4228, ISSN 0955-2219, <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.07.013>.

ZORZI, J.E. **Conformação de cerâmicas de alta tecnologia com formas complexas**. 1996. f. Dissertação de mestrado, Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PPGEM), UFRGS, Porto Alegre, 1996.

APÊNDICE

Com a definição das misturas e métodos de prensagem a quente para vulcanização, utilizou-se como teste um molde com diâmetro de 23,70mm para conformação por prensagem uniaxial seguido de vulcanização (Figura 41). Este molde foi confeccionado com uma precisão maior nas tolerâncias de ajuste entre pistão e cavidade, assim reduziu-se o vazamento de pó que ocorria no molde anterior. Ao utilizar esse novo molde notou-se a não necessidade de utilizar a fita antiaderente para a produção das peças. As amostras a verde passaram a ficar com o seu contorno mais definido e com melhor acabamento superficial (Figura 42), devido a uma considerável melhora na rugosidade a sua espessura atingiu médias abaixo de 0,15mm (Figura 43).

Portanto, o processo ficou mais adequado para conformar as peças de forma a manter maior resistência a verde e sem defeitos superficiais com a utilização desta nova matriz da Figura 41.



Figura 41 – Molde de prensagem com diâmetro de 23,70mm.

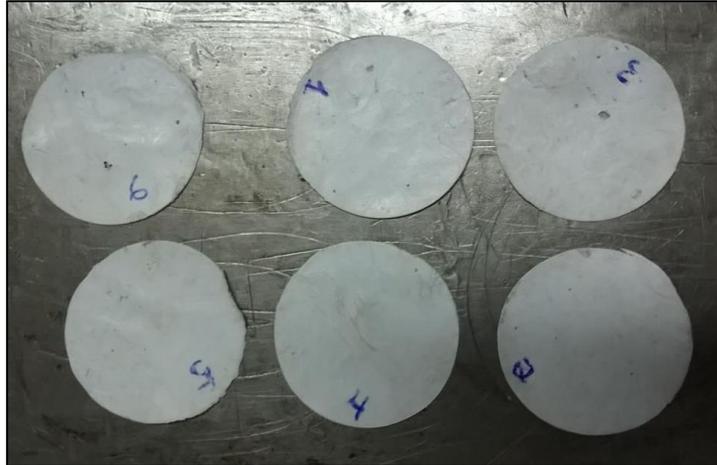


Figura 42 – Amostras “a verde” produzidas com o molde de diâmetro 23,70mm.



Figura 43 – Uso do micrômetro para demonstrar a espessura das amostras abaixo de 0,15mm (Fonte: autor, 2020).

Porém as amostras com espessura abaixo de 0,15mm, obtidas usando o molde da Figura 41, embora tenham apresentado melhor reprodutibilidade e acabamento após conformação, ficaram com excesso de empenamento e ondulações após a sinterização, provavelmente devido à falha no gradiente de homogeneização da compactação da mistura durante a prensagem e vulcanização, ou simplesmente porque a espessura ficou muito fina. Posteriormente, a mesma massa utilizada para conformar a placa com o molde da Figura 41, foi conformada entre duas chapas metálicas sem furos e sem fita antiaderente. Durante esses testes, o resultado da vulcanização apresentou uma melhora significativa quanto à desmoldagem sem utilização da fita antiaderente (Figura 44), isto se deve aos ajustes feitos nos parâmetros de prensagem quente

combinado com uma remessa de BN mais nova. Após sinterização as amostras apresentaram uma superfície plana, sem defeitos, translúcida com espessura de 0,15 mm, conforme mostra as Figuras 45 e 46.



Figura 444 - Amostras conformada entre duas chapas metálicas sem furos e sem fita antiaderente.



Figura 455 - Amostras conformadas usando o molde de diâmetro 23,70 mm após sinterização.

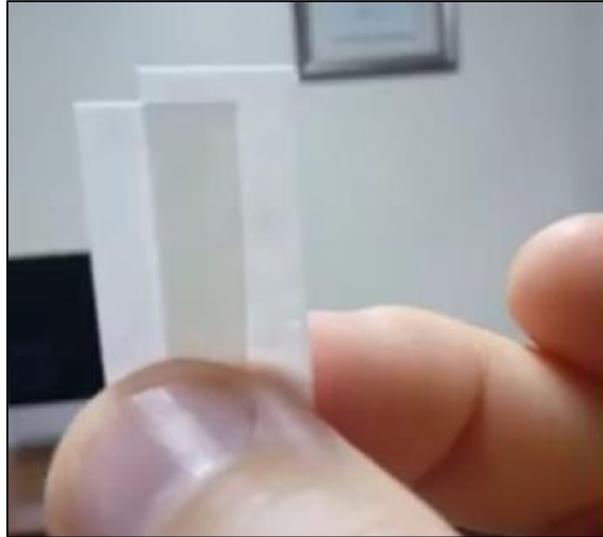


Figura 46 – Amostras translúcidas conformadas entre duas placas metálicas e sinterizadas com espessuras de 0,15 mm (Fonte: Autor, 2020).

As amostras produzidas com dimensão menor que 0,20 mm apresentaram após a sinterização, formação de arestas, empenamentos e ondulações. Desta forma, devido falta de planicidade, só foi possível medir com exatidão as amostras que apresentaram espessura acima de 0,20 mm conforme demonstradas na Figura 47.



Figura 477 – Amostras sinterizadas com espessuras acima de 0,20mm e arestas onduladas na superfície (Fonte: Autor, 2020).