

**EIJI HARIMA**

**ESTUDO DA MOLDAGEM DE PÓS DE ALUMINA POR INJEÇÃO  
COM ÊNFASE NA FORMULAÇÃO E REMOÇÃO DE LIGANTE**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial à obtenção do título de doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Ing. Márcio Celso Fredel

Co-orientador: Prof. Dr. Ing. Paulo Antônio P.  
Wendhausen

**FLORIANÓPOLIS  
2003**

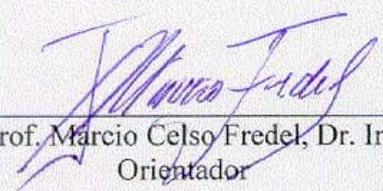
**ESTUDO DO PROCESSO DE MOLDAGEM DE PÓS DE ALUMINA POR  
INJEÇÃO COM ÊNFASE NA FORMULAÇÃO E REMOÇÃO DE LIGANTES**

**EIJI HARIMA**

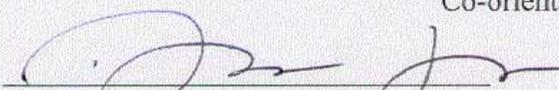
ESTA TESE FOI JULGADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE:

**DOUTOR EM ENGENHARIA**

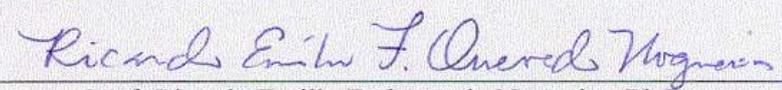
ESPECIALIDADE EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS E APROVADA EM SUA  
FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA  
DE MATERIAIS

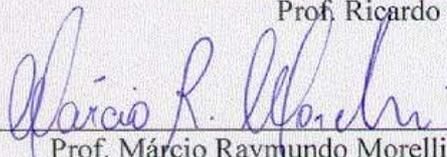
  
Prof. Márcio Celso Fredel, Dr. Ing.  
Orientador

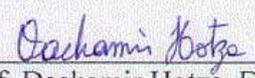
  
Prof. Paulo A. Pereira Wendhausen, Dr. Ing.  
Co-orientador

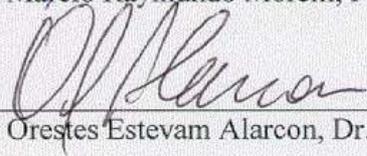
  
Prof. Alexandre Lago, Dr. Rer. Nat.  
Coordenador do PGMAT

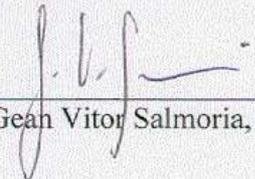
BANCA EXAMINADORA:

  
Prof. Ricardo Emilio F. Quevedo Nogueira, Ph.D.

  
Prof. Márcio Raymundo Morelli, Ph.D.

  
Prof. Dachamir Hotza, Dr. Ing.

  
Prof. Orestes Estevam Alarcon, Dr.

  
Prof. Gean Vitor Salmoria, Dr. Ing.

## **DEDICATÓRIA**

Dedico este trabalho, com muito amor e carinho, aos meus familiares, pela compreensão e paciência, especialmente à minha adorável esposa Maria Fortunata, quem tanto me incentivou e apoiou em todos os momentos desta jornada, e aos meus queridos filhos Peterson, Suzi e Viviani.

## **AGRADECIMENTOS**

- A Deus, pela iluminação e força proporcionada nos momentos mais difíceis da minha vida;
- Ao Professor e orientador Márcio Fredel, pela valorosa orientação e pela confiança em mim depositada, e ao co-orientador Paulo Wendhausen, pelas críticas que propiciaram um maior aprofundamento nas questões polêmicas da pesquisa;
  
- Ao Labmat e ao Núcleo de Desenvolvimento de Processos e Produtos de Alta Tecnologia (PAT) - Programa PRONEX/FINEP/CNPq pelos equipamentos disponibilizados, sem os quais não teria executado este trabalho;
  
- Ao CEFET-MT, que proporcionou a oportunidade para a realização deste trabalho e pelo suporte financeiro durante o doutoramento;
  
- À Coordenação da PGMAT pela cooperação financeira durante a realização da parte experimental;
- Aos bolsistas, especialmente ao Eduardo Kühn e Alexandro Foyth, que auxiliaram nos procedimentos experimentais;
- A todos as pessoas que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho, especialmente ao Fábio José, Davi Fusão e Carlos Collares;
  
- Ao professor Jean Salmoria e ao Ricardo Oliveira, pelas diferentes contribuições;
  
- À Lisiane e ao Cesarino pelo apoio, pela amizade e pela acolhida que recebi todas as vezes que precisei;
  
- Ao amigo Armando pela troca de informações e pelo companheirismo ao longo dos anos e
  
- Em fim, a todos os amigos e colegas do LABMAT.

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	viii
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	xi
<b>RESUMO</b> .....	xii
<b>ABSTRACT</b> .....	xiii
<b>Capítulo 1 - INTRODUÇÃO</b> .....	1
<b>Capítulo 2 - CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE MOLDAGEM DE PÓS POR INJEÇÃO E REVISÃO DE LITERATURA</b> .....	5
<b>2.1 - Mercado e campo de aplicação da MPI</b> .....	5
<b>2.2 - Moldagem de pós por injeção: o processo</b> .....	7
2.2.1 - Seleção de materiais .....	8
2.2.1.1 - Pós cerâmicos .....	8
2.2.1.2 - Ligante .....	9
2.2.2 - Mistura de pó-ligante .....	10
2.2.2.1 - Dosificação de pó cerâmico na mistura .....	11
2.2.2.2 - Mistura .....	12
2.2.2.3 - Granulação .....	14
2.2.3 - Moldagem .....	15
2.2.4 - Remoção de ligante .....	17
2.2.5 - Sinterização .....	18
2.2.6 - Defeitos gerados no processo MPI .....	20
2.2.6.1 - Durante a mistura .....	21
2.2.6.2 - Durante a moldagem .....	21
2.2.6.3 - Durante a remoção de ligante .....	23
<b>2.3 - Formulação de ligante</b> .....	24
2.3.1 - Sistemas de ligante .....	24
2.3.2 - Aditivos de ligante .....	27
<b>2.4 - Propriedades reológicas</b> .....	28
2.4.1 - Influência da temperatura .....	29
2.4.2 - Influência do pó .....	30
2.4.3 - Influência da taxa de cisalhamento .....	34
<b>2.5 - Técnicas de remoção de ligante</b> .....	35
2.5.1 - Remoção térmica .....	35
2.5.2 - Remoção por solvente .....	37
2.5.3 - Remoção por ação capilar .....	39
2.5.4 - Remoção catalítica .....	40
2.5.5 - Remoção supercrítica .....	40

<b>Capítulo 3 - MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	42
<b>3.1 - Materiais usados</b> .....	44
<b>3.2 - Metodologia experimental</b> .....	45
3.2.1 - Caracterização das matérias-primas .....	45
a) Análise granulométrica do pó cerâmico .....	45
b) Determinação de densidade das matérias-primas .....	46
c) Análise térmica .....	46
d) Espectroscopia de infravermelho .....	46
3.2.2 - Formulação das misturas .....	46
a) Preparação das misturas .....	46
b) Sistemas de ligante .....	47
c) Medidas reológicas .....	47
d) Material de injeção (Feedstock) .....	47
3.2.3 - Moldagem das peças .....	48
a) Equipamento de injeção usado .....	49
b) Tipo do molde utilizado .....	49
c) Ajuste dos parâmetros de injeção .....	49
3.2.4 - Remoção do ligante .....	50
a) Remoção em solvente .....	50
b) Remoção térmica .....	51
c) Estudo de caso: Remoção por ação capilar .....	51
3.2.5 - Análise dos defeitos de injeção e de remoção .....	52
3.2.6 - Sinterização das amostras .....	52
3.2.7 - Caracterização das amostras sinterizadas .....	52
a) Determinação da retração linear e da densidade .....	52
b) Determinação da resistência à flexão .....	53
c) Análise em MEV .....	53
<b>Capítulo 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	54
<b>4.1 - Matérias-primas</b> .....	54
4.1.1 - Caracterização do pó de alumina .....	54
4.1.2 - Propriedades físicas dos polímeros utilizados .....	55
<b>4.2 - Sistemas de ligante</b> .....	56
4.2.1 - Misturas pó-ligante .....	56
4.2.2 - Efeito da seqüência de mistura .....	57
4.2.3 - Influência do ácido esteárico na viscosidade das misturas .....	60
4.2.4 - Influência da carga cerâmica na viscosidade das misturas .....	64
4.2.5 - Influência da temperatura na viscosidade das misturas .....	65
4.2.6 - Seleção do sistema de ligante .....	66
<b>4.3 - Material de injeção (feedstock)</b> .....	67
4.3.1 - Influência da parafina na viscosidade das misturas .....	68
4.3.2 - Índice de comportamento de fluxo e fluidez das misturas .....	69
4.3.3 - Viscosidade em função da temperatura .....	70

<b>4.4 - Moldagem das peças</b> .....	72
4.4.1 - Moldabilidade das misturas .....	72
4.4.2 - Identificação dos defeitos de injeção .....	73
<b>4.5 - Remoção do ligante</b> .....	74
4.5.1 - Etapa de remoção por solvente .....	74
4.5.1.1 - Defeitos de remoção química .....	76
4.5.2 - Etapa de remoção térmica .....	78
4.5.2.1 - Defeitos de remoção térmica .....	81
<b>4.6 - Caracterização das peças sinterizadas</b> .....	82
4.6.1 - Análise em MEV .....	82
a) Análise microestrutural .....	82
b) Análise de fratura .....	84
4.6.2 - Propriedades das peças sinterizadas .....	86
a) Retração linear .....	87
b) Densidade .....	87
c) Resistência à flexão .....	87
d) Estatística de Weibull .....	90
<b>Capítulo 5 - CONCLUSÕES</b> .....	91
<b>CONTRIBUIÇÕES</b> .....	93
<b>SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS</b> .....	95
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	96
<b>APÊNDICE</b> .....	110

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema do processo de moldagem de pós por injeção (German, 1993).....	2
Figura 2 - Evolução da venda mundial de produtos fabricados via MPI (German e Cornwall, 2001) .....	6
Figura 3 - Mostra dois relógios de pulso fabricados por MPI e a pulseira em aço inox (German e Bose, 1997).....	6
Figura 4 - Macho cerâmico usado para fabricar bico injetor de motor a diesel (esquerda) e para formar caminho de resfriamento da palheta de turbina a jato (direita). ....	7
Figura 5 - Variação do torque com o tempo de mistura (German e Bose, 1997) .....	12
Figura 6 - Comportamento da pressão durante o ensaio reológico .....	13
Figura 7 - Esquema de um equipamento de granulação.....	14
Figura 8 - Esquema mostrando o fluxo de massa: turbulento (esquerda) e laminar (direita) .....	16
Figura 9 - Equipamentos de injeção para a moldagem .....	17
Figura 10 - Mudança de forma e de tamanho de poro durante a sinterização.....	19
Figura 11 - Mecanismos de transporte de massa durante a sinterização (German e Bose, 1997) .....	20
Figura 12 - Gelificação de metil-celulose (esquerda) e agar (direita) (Sarkar e Greminger, 1983).....	27
Figura 13 - Variação da viscosidade em função da carga de pó para dois materiais distintos (German e Bose, 1997).....	30
Figura 14 - Viscosidade de uma suspensão bimodal em função de fração de pó grosso (Farris, 1968). 32	
Figura 15 - Variação da viscosidade em função de carga de pó para diferentes distribuições de tamanho de partículas (Farris, 1968).....	33
Figura 16 - Variação da viscosidade em função da taxa de cisalhamento (German e Bose, 1997).....	35
Figura 17 - Fluxograma da metodologia experimental adotada neste trabalho .....	42
Figura 18 - Estrutura molecular dos polímeros (ligantes) usados neste trabalho.....	45
Figura 19 - Desenho do projeto de molde utilizado neste trabalho.....	49
Figura 20 -Equipamento de remoção de ligante por solvente .....	50
Figura 21 - Distribuição granulométrica da alumina A1000 e da mistura comercial (esquerda) e microscopia eletrônico de varredura do pó de alumina A1000 (direita).....	54
Figura 22 - Curvas de CDV dos polímeros obtidas em ar sintético.....	55
Figura 23 - Torque da primeira (1) e da segunda (2) mistura do sistema P-PP-AE.....	56

Figura 24 - Espectro de IV do AE, da alumina e das misturas simultânea e seqüenciada.....	58
Figura 25 - Reação do ácido esteárico com a superfície da alumina .....	59
Figura 26 - Comportamento reológico das duas misturas preparadas de modo simultâneo e seqüenciado .....	60
Figura 27 - Viscosidade em função da taxa de cisalhamento dos sistemas de ligante: (a) P-EVA-AE, (b) P-PE-AE e (c) P-PP-AE .....	61
Figura 28 - Viscosidade em função do ácido esteárico para misturas dos três sistemas de ligante.....	62
Figura 29 - Viscosidade das misturas em função de carga cerâmica dos três sistemas de ligante em uma taxa de cisalhamento de 1000 s <sup>-1</sup> .....	64
Figura 30 - Viscosidade em função da temperatura dos sistemas de EVA, PE e PP a 1000 s <sup>-1</sup> de taxa de cisalhamento.....	66
Figura 31 - EVA normal (esquerda) e intumescido após imersão no hexano (direita).....	67
Figura 32 - Variação da pressão no reômetro capilar durante o fluxo de massa.....	68
Figura 33 - Variação da viscosidade em função da taxa de cisalhamento a 180°C .....	69
Figura 34 - Viscosidade dependente da temperatura das quatro formulações .....	71
Figura 35 - Corte transversal da peça pré-sinterizada mostrando fendas internas deixadas pelas bolhas após a remoção química .....	77
Figura 36 - ATG das formulações com 3:1 e 1:3 de parafina/polipropileno .....	79
10°C/min.....	80
Figura 37 - Trincas formadas durante a remoção térmica em peças contendo PP devido às altas taxas de aquecimento .....	81
Figura 38 - Bolhas (esquerda) e cratera (direita) formadas no início de remoção térmica nas peças da mistura comercial .....	82
Figura 39 - Microestruturas da alumina A1000 (acima) e da mistura comercial (abaixo) mostrando os grãos (esquerda) e os seus contornos pintados (direita).....	83
Figura 40 - Micrografia mostrando a porosidade da alumina A1000 (esquerda) e da mistura comercial (direita).....	84
Figura 41 - Fratura intergranular de alumina A1000 (esquerda) e da mistura comercial (direita) .....	85
Figura 42 - Micrografia mostrando poros na superfície fraturada da alumina A1000.....	85
Figura 43- Defeito no centro da barra fraturada da mistura comercial .....	86
Figura 44 - Diagrama de Weibull das duas aluminas sinterizadas.....	90

Figura 45 - Perda de massa do ligante por ação capilar em 3 h de remoção.....	110
Figura 46 - Peça normal (esquerda) e peça com defeito formado no início de remoção térmica (direita) .....	111

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Algumas técnicas de remoção e suas vantagens e desvantagens .....	18
Tabela 2 - Composição química da alumina A1000SG .....	44
Tabela 3 - Composição em % volume do material de injeção .....	48
Tabela 4 - Propriedades físicas das matérias-primas .....	56
Tabela 5 - Viscosidade dependente da temperatura das misturas dos três sistemas de ligante.....	66
Tabela 6 - Propriedades reológicas das formulações contendo polipropileno .....	70
Tabela 7 - Parâmetros de injeção usados na moldagem das peças.....	72
Tabela 8 - Moldabilidade da formulação P3PP1 a 150°C de temperatura de injeção.....	73
Tabela 9 - Perda de massa dos componentes do ligante solúveis em hexano .....	75
Tabela 10 - Condições de remoção em solvente .....	76
Tabela 11 - Ciclos de remoção térmica.....	80
Tabela 12 - Propriedades das peças sinterizadas.....	86
Tabela 13 - Resistência à flexão das duas aluminas sinterizadas.....	88

## RESUMO

Este trabalho apresenta uma abordagem global do processo de moldagem de pós por injeção, com ênfase na formulação e remoção de ligante, visando à redução do tempo de remoção sem afetar negativamente as propriedades físicas/mecânicas das peças sinterizadas. Inicialmente, analisou-se o efeito do ácido esteárico, da carga de pó cerâmico e da temperatura na viscosidade das misturas de alumina com os seguintes sistemas de ligante: parafina(P)-polipropileno(PP)-ácido esteárico(AE), parafina(P)-polietileno(PE)-ácido esteárico(AE) e parafina(P)-etileno-acetato de vinila(EVA)-ácido esteárico(AE). A mistura do sistema P-PP-AE apresentou melhores propriedades reológicas para a moldagem. Por isso, esse sistema foi selecionado para fazer um estudo mais sistemático, verificando a influência da parafina na reologia, moldabilidade e remoção de ligante. Para tal, foram preparadas quatro formulações com diferentes teores de parafina (P/PP = 3:1, 3:2, 1:1 e 1:3 em volume), mantendo-se fixo o conteúdo, em volume, de  $Al_2O_3$  em 60% e de AE em 2,4%. A dispersão do pó no ligante e os ensaios reológicos foram executados no misturador de duplo rotor e no reômetro capilar, respectivamente. Otimizou-se a remoção de ligante, empregando a técnica de remoção por solvente seguida da térmica. A sinterização foi efetuada em um forno resistivo a 1600°C por um período de 1 h em ambiente atmosférico. Paralelamente a este trabalho, foram preparadas várias peças por injeção de uma mistura comercial (à base de alumina, parafina e polietileno) a fim de comparar as propriedades físicas e mecânicas. Para isso, foram analisadas a retração, a densidade, a porosidade, a microestrutura e a resistência à flexão das peças sinterizadas. Verificou-se que o ácido esteárico atua como surfactante apenas em misturas em que o polímero interage fracamente com a superfície da alumina. A formulação de menor teor de parafina (P/PP=1:3) apresentou maior homogeneidade e melhor moldabilidade e também se mostrou menos propensa à formação de defeitos de remoção, por isso foi escolhida para a sinterização. O tempo total de remoção de ligante das peças com teor intermediário de parafina (P/PP = 1:1) foi ligeiramente menor que o das P/PP = 2:3 e 1:3; por outro lado, as peças com maior teor de parafina, ou seja, os de P/PP = 3:1 demoraram aproximadamente o dobro de tempo daquela (P/PP = 1:1). Ambas as aluminas apresentaram bons resultados, sendo que a A1000 foi melhor que a alumina da mistura comercial em todos os aspectos, desde a remoção de ligante até as propriedades físicas e mecânicas das peças sinterizadas. A resistência à flexão da alumina A1000 sinterizada foi bem superior à da mistura comercial, 347 MPa e 258 MPa, respectivamente, demonstrando grande potencial para utilização industrial.

## ABSTRACT

This dissertation presents a global approach to the injection molding process, with emphasis on the formulation of binder and debinding, aiming at the reduction removal time without the loss of the physical/mechanical properties of the sintered product. In a first approach the effect of stearic acid, ceramic load and temperature on the viscosity of the blend were analyzed for three binder systems: paraffin(P)-polypropylene(PP)-stearic acid(SA), paraffin(P)-polyethylene(PE)-stearic acid(SA) and paraffin(P)-ethylene-vinyl acetate(EVA)-stearic acid(SA). The mixture of the system consisting of P-PP-SA presented better rheological properties for the molding. Therefore, this system was selected to make a more systematic study, verifying the influence of paraffin on the rheology, mouldability and debinding. For this, four formulations with different paraffin quantities have been prepared (P/PP = 3:1, 3:2, 1:1 and 1:3 in volume), the content of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> being 60% and that of SA was set to be 2,4%, both in volume %. Dispersion of the powder in the binder and the measurement of rheological properties were carried out in a z-blade mixer and in a capillary rheometer, respectively. Debinding was optimized and the binders were removed by solvent technique followed by a final step of thermal debinding. The samples were sintered in air in a conventional muffle furnace at 1600°C for 1 h. Additionally to this work, some parts were injection molded using a established commercial feedstock based on a mixture of alumina, paraffin and polyethylene. This was done in order to compare the physical and mechanical properties with current industry materials. Processing as well as final properties such as shrinkage, density, porosity and flexural strength of the sintered have been compared. It was verified that the stearic acid acts as surfactant only in suspensions where polymer interacts weakly with alumina particle surfaces. The formulation with the lowest concentration of paraffin (P/PP=1:3) presented high homogeneity and better moldability as well as less tendency to the formation defects during removal, therefore it was chosen for sintering. Total debinding time of the molded components with intermediate concentration of paraffin, P/PP = 1:1, was slightly lower than P/PP = 2:3 and 1:3. On the other hand, components with higher concentration of paraffin (P/PP = 3:1) had approximately delayed the double of time of P/PP = 1:1. Both aluminas, A1000 and commercial presented good results. The A1000 presented the best results regarding all considered aspects such as debinding, sintering and mechanical and physical properties. The flexural strength obtained from A1000 alumina (347 MPa) was much superior than that of the commercial feedstock (258 MPa), showing, therefore, great potential for industrial use.

## Capítulo 1 - INTRODUÇÃO

A moldagem de pós por injeção (MPI) é um processo de fabricação que permite produzir peças com geometrias complexas, empregando polímeros com alta concentração de materiais particulados.

O processo MPI é constituído basicamente por cinco etapas: (i) a seleção de matérias-primas - consiste na escolha do tipo de pó e de ligante, que dependerá do método usado para a remoção de ligante e da aplicação do produto final; (ii) a mistura - tem a finalidade básica de promover a dispersão do pó cerâmico no meio polimérico, para obter uma mistura homogênea; (iii) a moldagem - consiste na injeção da mistura pó-ligante aquecida dentro da cavidade do molde, onde adquire a forma do molde; (iv) a remoção de ligante - etapa anterior a sinterização, que consiste em remover o ligante empregando-se diversas técnicas e (v) a sinterização - em que ocorre a consolidação das partículas para garantir a forma e a resistência mecânica desejada do produto final. Essas etapas estão esquematizadas na Figura 1.

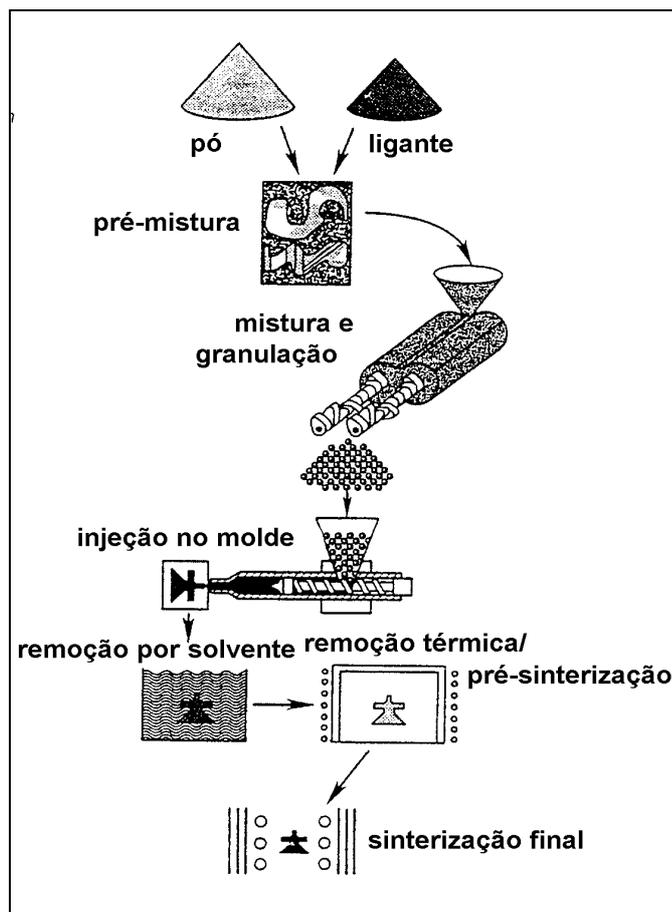


Figura 1 – Esquema do processo de moldagem de pós por injeção (German, 1993)

A produção em massa de peças cerâmicas de geometrias complexas e de alta resistência mecânica é possível apenas pela colagem de barbotina ou pela moldagem por injeção (Edirisinghe e Evans, 1986a). A colagem de barbotina é um forte concorrente porque é tradição nas indústrias cerâmicas e tem vantagens sobre a MPI por não necessitar da etapa de remoção de ligante nem requer grande capital associado ao equipamento de injeção (Evans, 1990). Porém, ela não proporciona alta precisão dimensional. Em compensação, a moldagem de pós por injeção tem a possibilidade de automatizar a produção para ter um melhor controle do processo e acelerar a produção em massa (Edirisinghe e Evans, 1986c).

A moldagem por injeção tem muitas vantagens em relação aos demais processos convencionais de fabricação, porém, a principal é a possibilidade de produzir peças de grande variedade de formas com alta produtividade (German e Bose, 1997 e Edirisinghe e Evans, 1986a). A outra grande vantagem é a precisão dimensional do produto final. Atualmente, a maior parte da produção industrial consegue manter uma tolerância dimensional dentro da faixa de 0,3%; entretanto, é possível um excelente controle dimensional, podendo atingir até 0,05% em peças de geometria relativamente simples (Ter Maat e Wohlfromm, 1997).

Uma das grandes limitações desse processo está relacionada com a espessura da peça injetada. Peças de seção muito fina, menor que 2 mm, são muito difíceis de produzir porque o rápido resfriamento do material de injeção dificulta o preenchimento da cavidade do molde (Huang e Tai, 2001). Por outro lado, paredes espessas trazem dificuldades principalmente na etapa de moldagem e na remoção de ligante (Zhang e Evans, 1993, Krug e Evans, 1999b e Krug et al, 2000), uma vez que o tempo de remoção depende do quadrado da espessura da parede (German, 1987). Por isso, as peças fabricadas por esse processo têm, normalmente, menos que 10 mm de espessura. No entanto, para algumas cerâmicas refratárias, é possível fabricar peças cuja espessura varia de 0,1 mm a 1 m (German, 1993).

Dentre as etapas do processo MPI citado anteriormente, a remoção de ligante é a mais demorada do processo. Esta etapa é a mais crítica no que diz respeito à formação de defeitos, sendo, também, um dos aspectos menos compreendidos do processo (Barone e Ulicny, 1990 e Edirisinghe, 1990). O longo período de tempo consumido na etapa de remoção de ligante constitui a grande desvantagem do processo MPI e o principal obstáculo para produção em massa (Nogueira, 1994).

Alguns métodos de remoção de ligante termoplástico, tais como remoção catalítica (Bloemacher e Weinand, 1997), remoção supercrítica (Chartier et al, 1995), remoção por solvente (Johnson, 1988, Lin e German, 1989 e Tsai e Chen, 1995) e mais recentemente por plasma (Klein et al, 1999 e Santos, 2002), têm sido desenvolvidos para diminuir o tempo de remoção e reduzir o risco de ocorrência de defeitos. O uso do leito de pó capilar também ajuda reduzir o tempo de

remoção de ligante, mas esse método é eficaz apenas para peças feitas com pó grosseiro (German, 1987, Wei e German, 1991 e Wright e Evans, 1991a). A remoção catalítica e a remoção supercrítica, por sua vez, exigem um controle rigoroso durante a remoção e requerem equipamentos sofisticados, além disso, o primeiro usa vapor de ácido, que é altamente perigoso.

Peças com espessuras maiores que 10-15 mm freqüentemente incham ou trincam durante a remoção de ligante feita por degradação térmica (Evans e Edirisinghe, 1991 e Zhang et al, 1989b). Além disso, a remoção do ligante de peças com espessura de 20 mm, por exemplo, pode durar mais de 10 dias (Brumati, 1995). Pinwill et al (1992) têm tentado resolver esse problema construindo um diagrama de temperatura-taxa de aquecimento. Esse diagrama prevê aquecimento seguro com taxa controlada em cada estágio da pirólise, para conseguir peças livres de macrodefeitos. A combinação de remoção por solvente seguida de remoção térmica reduz significativamente o tempo de remoção (Johnson, 1988, Lin e German, 1989 e Lii et al, 1996) e tem tido grande aceitação nas indústrias (Lin e Hwang, 1998). Segundo Johnson (1988), usando esse método pode-se reduzir o tempo de remoção de 2 dias para 1 h à 6 h e o de sinterização de 3 dias para 8 h ou menos, para obter peças praticamente livres de carbono residual.

Entretanto, para minimizar o tempo na etapa de remoção de ligante é necessário reduzir a quantidade de ligante na mistura, além de adequar o processo de remoção para cada sistema de ligante. Várias pesquisas foram realizadas a fim de reduzir a viscosidade do sistema e aumentar o conteúdo de material cerâmico. A adição de pequena quantidade de surfactante reduz drasticamente a viscosidade da mistura (Edirisinghe, 1991, Novak et al, 1997 e Tseng, 2000a). A viscosidade do sistema de ligante pode ser, também, reduzida pela inclusão de parafina ou resina de baixo peso molecular (Edirisinghe e Evans, 1987a e Edirisinghe e Evans, 1987b). O uso de pó cerâmico com uma larga distribuição de tamanho de partículas também proporciona alta carga cerâmica na mistura (Mangels e Williams, 1983 e Mangels e Trela, 1984).

A partir da pesquisa bibliográfica, constata-se que existem vários trabalhos que abordam apenas a formulação de ligante, visando à melhoria das propriedades reológicas da suspensão cerâmica-ligante (Edirisinghe e Evans, 1987a, Edirisinghe e Evans, 1987b, Edirisinghe, 1991, Chan e Lin, 1995, Novak et al, 1997, Tseng, 1999 e Tseng, 2000a) ou a otimização da remoção de ligante (Pinwill et al, 1992, Tsai e Chen, 1995 e Shivashankar e German, 1999). Entretanto, poucos trabalhos apresentam uma abordagem global do processo de moldagem cerâmica por injeção, levando em consideração as interações entre as diversas etapas do processo (Edirisinghe e Evans, 1989 e Tseng e Chiang, 1998). Além disso, a influência do AE e da carga cerâmica na reologia de diversos sistemas de ligante (para a alumina) ainda não está bem compreendida, assim como a influência da parafina na reologia, na moldagem e na remoção de ligante desse material.

Com base no exposto acima, o presente trabalho tem como objetivo central estudar o processo de moldagem de pós por injeção, com ênfase na formulação e remoção de ligante, visando à redução do tempo de remoção sem afetar negativamente as propriedades das peças sinterizadas. Para atingir esse objetivo, os seguintes objetivos específicos serão alvos de estudo: (i) analisar o efeito do ácido esteárico, carga cerâmica e temperatura na viscosidade das misturas, para os três sistemas de ligante: P-PP-AE, P-PE-AE e P-EVA-AE; (ii) verificar a efetividade de adsorção do AE na superfície da alumina alterando-se a ordem de adição dos elementos da mistura; (iii) analisar o efeito da parafina nas propriedades reológicas da suspensão  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -P-PP-AE, na moldabilidade e na remoção do ligante; (iv) identificar defeitos e suas causas nas peças moldadas; (v) otimizar a remoção de ligante, utilizando-se a técnica de extração por solvente seguida da térmica e (vi) avaliar as propriedades (física/mecânica) das peças sinterizadas.

## **Capítulo 2 – CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE MOLDAGEM DE PÓS POR INJEÇÃO E REVISÃO DE LITERATURA**

Neste capítulo serão abordados fundamentos indispensáveis para a compreensão do trabalho de pesquisa desenvolvido. Para isso, foram traçadas as etapas envolvidas no processo de moldagem de pós por injeção, enfatizando a formulação de misturas, o comportamento reológico e os métodos de remoção de ligante, uma vez que estes são assuntos básicos deste trabalho. Associado com tais conceitos, realizou-se uma revisão bibliográfica referente aos trabalhos desenvolvidos nesta área de interesse.

### **2.1 – Mercado e campo de aplicação da MPI**

Embora a moldagem de pós por injeção seja uma tecnologia conhecida há mais de 70 anos, o êxito na área comercial é ainda recente. Atualmente, a tecnologia MPI constitui dois terços do campo de aplicação industrial e tem observado um crescimento significativo nos últimos três anos, principalmente na Europa, mas, a América do Norte é ainda a maior região de produção, com 49% de venda. A Europa e a Ásia têm, respectivamente, 30% e 21% do comércio mundial de MPI (German e Cornwall, 2001).

Segundo German e Cornwall (1997), para os próximos dez anos o crescimento do mercado mundial nesse setor será de aproximadamente 32% ao ano, e é esperado um crescimento de 8 a 10% na indústria cerâmica. Em termos de vendas, o processo de moldagem por injeção movimentou mais de 700 milhões de dólares em 2000, e a previsão para o ano de 2010 é atingir a marca de 2 a 2,4 bilhões de dólares (German e Cornwall, 2001). Veja no gráfico da Figura 2 a evolução da venda mundial de produtos fabricados por MPI nos últimos quinze anos.

Atualmente, apesar de uma grande variedade de materiais disponíveis para fabricação de peças via MPI, os mais utilizados são aço inox, alumina, sílica, aço e várias ligas para materiais magnéticos e eletrônicos. Esses materiais são empregados na produção de peças que vão desde o setor automotivo, médico até aplicações eletrônicas.

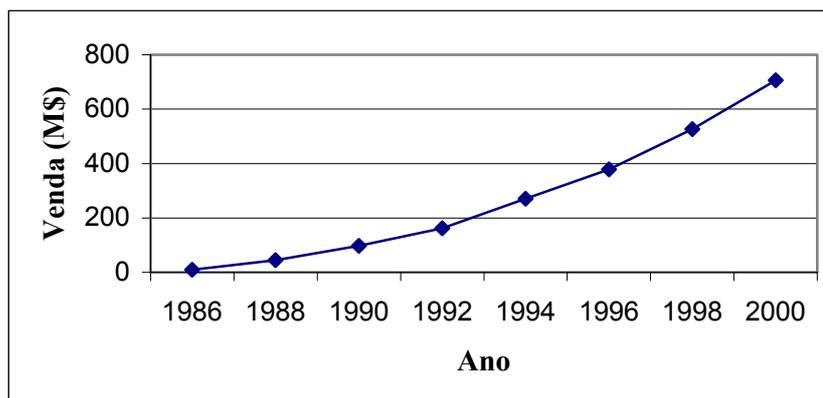


Figura 2 - Evolução da venda mundial de produtos fabricados via MPI (German e Cornwall, 2001)

Recentemente há interesse especial para fabricação de peças com alto valor estético (German e Bose, 1997), incluindo itens esportivos como medalhas e medalhões, olhos de vidro, jóias, relógios de pulso e pulseiras de relógio e frascos de cosméticos. Esses produtos apresentam excelente acabamento superficial quando fabricados pela tecnologia de moldagem de pós por injeção. A Figura 3 mostra dois relógios de pulso fabricados por MPI.

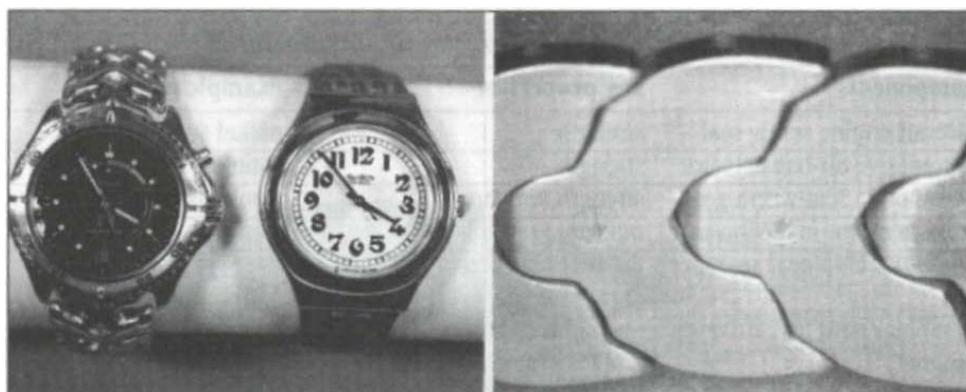


Figura 3 - Mostra dois relógios de pulso fabricados por MPI e a pulseira em aço inox (German e Bose, 1997)

A pulseira do lado direito é feita de aço inox, porém pode usar cerâmica colorida ou titânio, que dá coloração dourada quando nitretada.

A seguir é apresentada uma relação de algumas peças fabricadas via MPI, dividido por área:

- a) médica: ferramentas especiais para microcirurgia, implantes biomédicos;
- b) odontológica: aparelhos ortodônticos, e recentemente tem-se esforçado para desenvolver pinos de sustentação para prótese dentária feitos de material cerâmico;

c) industrial: guia-fios, instrumentos de corte, bicos para atomizadores, termopares, engrenagens, conectores elétricos, cadinhos;

d) automotiva e engenharia de motores: bicos injetores, sensores de oxigênio, rolamentos, componentes para "airbag", rotores de turbinas, válvulas;

e) informática e microeletrônica: cabeças de impressora, componentes para drives de disco, compartimento para microeletrônica, módulos para microondas;

f) militar e aeroespacial: pontas de mísseis e projéteis e componentes para armas de fogo.

Dentre vários produtos cerâmicos produzidos por injeção, o macho cerâmico tem sido apontado como o maior mercado para os próximos anos (German e Cornwall, 1997). Os machos cerâmicos, que são feitos de alumina, sílica ou zircônia, são usados principalmente pelas indústrias que trabalham com a moldagem por transferência de metais fundidos. Durante o processo de moldagem, o macho é inserido dentro de algum tipo de molde para formar cavidades internas ou traços complexos como ranhuras ou ramificações. O macho cerâmico é retirado do metal solidificado mecanicamente ou por ataque químico. A Figura 4 mostra alguns machos cerâmicos usados na moldagem por transferência.

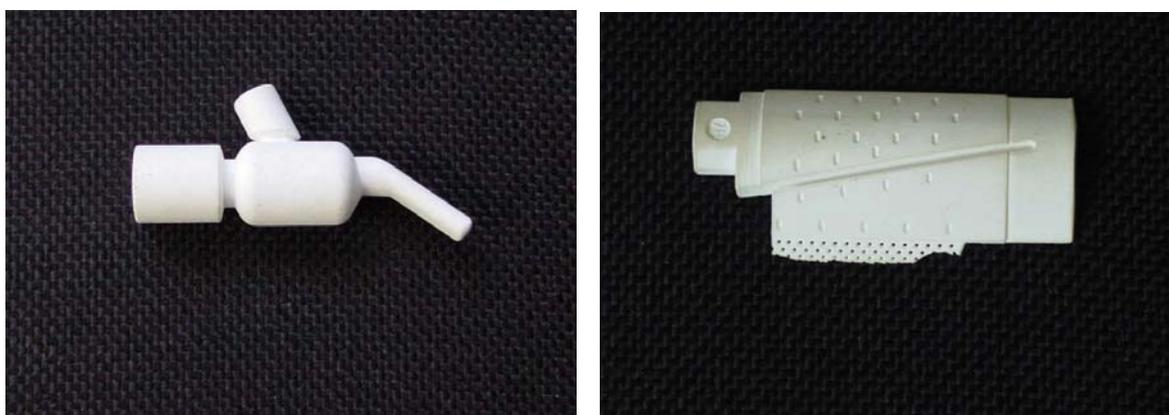


Figura 4 - Macho cerâmico usado para fabricar bico injetor de motor a diesel (esquerda) e para formar caminho de resfriamento da palheta de turbina a jato (direita).

## 2.2 – Moldagem de pós por injeção: o processo

O processo de moldagem por injeção foi desenvolvido por volta de 1870 para a fabricação de produtos à base de celulose. Posteriormente foi expandido para tornar-se o principal meio de

produção de componentes nas indústrias de plásticos. A moldagem por injeção foi usada primeiramente como um processo de fabricação de peças cerâmicas na década de 30 e firmou-se como escala de produção industrial somente por volta de 1937 com a fabricação de isolantes para velas de ignição de automóveis (Schwartzwalter, 1949). No entanto, a extrusão e, posteriormente, a prensagem isostática combinada com a usinagem a verde substituíram a moldagem por injeção como processo de produção de isolante para vela de ignição. O uso de moldagem por injeção foi, até recentemente, limitado apenas à fabricação de peças especiais de cerâmica onde métodos clássicos não poderiam ser empregados (Rak, 1998).

A moldagem de pó cerâmico por injeção retomou grande impulso a partir da década de 70 com o advento da turbina a gás, que exigia o desenvolvimento de materiais de alto desempenho em temperaturas elevadas (Edirisinghe e Evans, 1990 e Evans, 1990). Durante aquela década foi rápido o progresso no desenvolvimento da cerâmica técnica, mas pouca ênfase foi dada no entendimento das técnicas de fabricação de peças de formas complexas (Edirisinghe e Evans, 1986a). Desse modo, somente a partir da década de 80 é que começaram as pesquisas de cunho científico e tecnológico, baseadas nos critérios e condições de operações dos equipamentos de moldagem por injeção (Mangels e Williams, 1983, Mangels e Trela, 1984, German, 1987 e Edirisinghe e Evans, 1989).

A seguir, apresentam-se as etapas que envolvem o processo de moldagem de pós por injeção, bem como os defeitos gerados durante o processo e o mercado e campo de aplicação da MPI.

## 2.2.1 – Seleção de materiais

### 2.2.1.1 - Pós-cerâmicos

As características do pó têm uma forte influência sobre a densidade da peça moldada, resistência mecânica do corpo após a remoção de ligante e sobre a viscosidade do material de injeção (Edirisinghe e Evans, 1986a).

Quando o tamanho de partícula decresce, fenômenos de superfície tornam-se evidentes. As forças eletrostáticas e as forças de Van der Waals levam à formação de aglomerados de partículas pequenas, que por sua vez, irão dificultar a dispersão durante a mistura. A aglomeração de partículas dificulta o fluxo do material dentro do molde e reduz a densidade do sinterizado

(Mutsuddy, 1991). Além disso, partículas muito pequenas trazem algumas conseqüências indesejáveis, tais como dificuldade na remoção de ligante e maior risco de surgimento de defeitos (Evans e Edirisinghe, 1991). Por outro lado, o uso de pó grosso reduz a viscosidade da mistura (Agarwala et al, 1992), acelera a remoção de ligante (German, 1987) e também minimiza a formação de defeitos (Bandyopadhyay, 1994). O tamanho de partícula usado no processo MPI geralmente fica na faixa de 0,1 a 20  $\mu\text{m}$  e com forma aproximadamente esférica (German e Bose, 1997).

A forma da partícula afeta não só o empacotamento e o comportamento do fluxo do pó, mas também a etapa de moldagem e a remoção de ligante. O pó com a forma aproximadamente esférica é mais satisfatório para todas as etapas do processo (Nogueira et al, 1992). Partículas de superfícies ásperas e de forma irregular reduzem a eficiência de empacotamento (Shukla e Hill, 1989) e também dificultam a moldagem (Shaw et al, 1990). Por outro lado, partículas lisas e esféricas apresentam baixa fricção interparticular e geram dificuldades na retenção de forma da peça durante a remoção de ligante (Kipphut e German, 1991). Adicionalmente, partículas de forma achatada ou alongada se orientam durante a moldagem e, por isso, provocam empenamento da peça durante a sinterização (Zhang et al, 1996, Zhang et al, 1997 e Krug et al, 2002).

Outro fator que influencia o processamento de materiais via MPI é a distribuição de tamanho de partículas, que afeta principalmente a viscosidade da mistura, que será tratada mais adiante no item 2.3.2. Segundo German (1993), uma distribuição de tamanho de partículas muito larga ou muito estreita melhora a moldabilidade, enquanto que uma distribuição intermediária é mais difícil para o preenchimento do molde. Uma larga distribuição de tamanho de partículas é preferida para o processamento MPI, pois proporciona maior densidade de empacotamento (Mutsuddy, 1983a), permitindo incorporação de maior volume de pó cerâmico no meio polimérico (Mangels e Williams, 1984 e Shukla e Hill, 1989). Além disso, causa menor contração durante a remoção do ligante (Shaw et al, 1990). Entretanto, a larga distribuição tende a dificultar a remoção do ligante devido ao alto grau de empacotamento da peça injetada (Edirisinghe, 1990).

#### 2.2.1.2 - Ligante

O ligante é um veículo orgânico temporário para auxiliar no processo de moldagem. O mesmo deve não só conferir fluidez à mistura mas também deve ser capaz de se solidificar na cavidade do molde para resistir as tensões associadas com a ejeção e manuseio da peça moldada

(Edirisinghe e Evans, 1986a). Essa mudança na propriedade deverá ocorrer durante o resfriamento na cavidade do molde.

De modo geral, o ligante usado na MPI tem três funções básicas: i) mudar a reologia do sistema, proporcionando fluidez necessária ao material para moldagem, ii) dar resistência ao injetado, para manuseio e manter a forma até o início da sinterização e iii) deve ser passível de remoção sem a introdução de defeitos na peça. Para reunir todos esses requisitos, geralmente, adiciona-se à mistura mais de um tipo de ligante, cada um com funções específicas.

A escolha apropriada do ligante é de fundamental importância para o êxito do processo MPI. Portanto, na sua seleção, deve-se atentar para os seguintes aspectos: molhar a superfície do pó, possuir cadeia relativamente curta e sem orientação, proporcionar fluidez adequada para mistura com alta carga de pó durante a moldagem, apresentar uma rápida mudança na viscosidade durante o resfriamento, possuir baixo coeficiente de expansão térmica, conferir resistência adequada após a moldagem, apresentar estabilidade térmica sob condição de mistura e moldagem, decompor antes da temperatura de sinterização, resultar em baixo conteúdo residual após a queima, ser seguro, ambientalmente aceitável e ter grande disponibilidade e com baixo custo.

### 2.2.2 - Mistura de pó-ligante

Após a seleção do pó cerâmico e do ligante apropriado, o próximo passo é a produção de uma mistura para ser injetada. A preparação do material de injeção passa por três etapas importantes: dosificação de pó cerâmico na mistura, mistura e granulação.

Para evitar excessiva contração na peça moldada deve-se empregar uma mistura (pó-ligante) com uma porcentagem em volume de pó relativamente alta. A contração está presente no início do processo de moldagem, durante a remoção de ligante e principalmente na etapa de sinterização (Zhang et al, 1989b). A quantidade de ligante necessária para a formulação de uma massa moldável por injeção dependerá, essencialmente, das características geométricas das partículas. Assim, para obter a mesma viscosidade, uma suspensão preparada com pós monodispersivos (partículas de tamanhos iguais), por exemplo, necessita de maior quantidade de ligante do que aquela preparada com pós que apresentam uma grande distribuição de tamanho de partículas, visto que com este consegue-se maior grau de empacotamento (Edirisinghe e Evans, 1986a).

### 2.2.2.1 - Dosificação de pó cerâmico na mistura

A fração de volume ( $V$ ) de pó na mistura para moldagem por injeção é limitada pela viscosidade da suspensão pó-polímeros, que aumenta rapidamente para  $V > 0,5$  (Mooney, 1951, Mutsuddy, 1983a). Não existe uma regra aceita universalmente para o volume de pó na mistura. Alguns estudos reométricos têm sido feitos para determinar o volume ótimo (Pujari, 1989 e Zhang e Evans, 1989c), mas o resultado não corresponde ao que é verificado na prática (Evans, 1990).

O limite máximo de carga cerâmica admissível dentro da matriz polimérica, acima do qual a viscosidade tende ao infinito, é denominado de carga crítica. Na carga crítica as partículas estão tão juntas quanto possível, com máximo de contato, e com os espaços interparticulares totalmente preenchidos com ligante (Markhoff et al, 1986). Falha de preenchimento intersticial começa a surgir quando a carga sólida aproxima-se do valor crítico. Essa falha de preenchimento propicia o surgimento de força capilar entre as partículas quando submetidas às tensões de cisalhamento. Isso justifica o excessivo aumento da viscosidade quando a carga cerâmica ultrapassa o limite crítico. Por outro lado, se a quantidade de ligante for excessiva poderá dificultar a retenção de forma durante a remoção de ligante, uma vez que as partículas não estão bem imobilizadas. Além disso, o excesso de ligante torna sua retirada muito demorada. Devido principalmente a esses problemas, o material de injeção deve ser preparado com uma quantidade de carga cerâmica que varia de 4-6% abaixo do nível crítico (German, 1994).

A determinação de carga crítica pode ser realizada por duas técnicas básicas: a reometria capilar e o torque reométrico. Este último tem se mostrado como a melhor técnica para a determinação de carga crítica da mistura, ao passo que o outro é mais apropriado para obtenção do perfil de viscosidade.

A Figura 5 mostra comportamento do torque durante a mistura. O pó cerâmico deve ser adicionado progressivamente para não forçar o equipamento. A cada adição de carga de pó observa-se um aumento rápido do torque, proveniente da desaglomeração de partículas. À medida que a mistura se efetiva, a tendência do torque é estabilizar num certo valor. Na carga crítica, o torque reométrico apresenta dois comportamentos típicos na carga crítica: um aumento súbito do torque e a oscilação do seu valor.

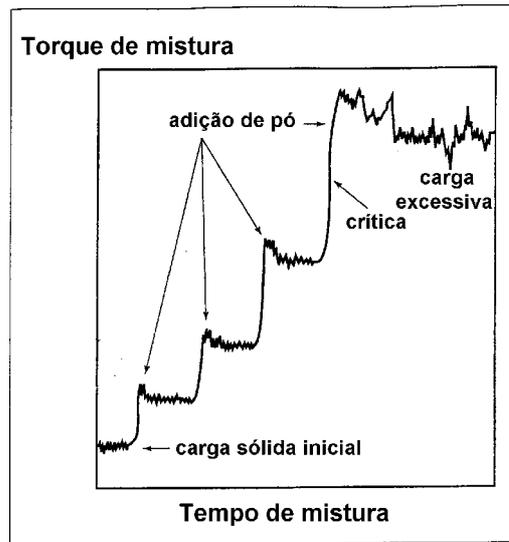


Figura 5 – Variação do torque com o tempo de mistura (German e Bose, 1997)

A temperatura também tem muita influência na carga cerâmica. Durante o aquecimento, o ligante expande mais que o pó cerâmico, visto que a maioria dos ligantes tem o coeficiente de dilatação térmica maior que o das partículas do pó. Isso provoca um decréscimo efetivo no conteúdo sólido da mistura durante a injeção.

#### 2.2.2.2 - Mistura

A obtenção de uma mistura pó-ligante homogênea é essencial para a produção de peças sem defeitos. O processo de mistura tem como finalidade: (i) dispersar os aglomerados do pó; (ii) recobrir as partículas com camada fina de ligante e (iii) obter uma massa homogênea livre de poros. Uma mistura bem homogênea reduz o problema de separação pó-ligante e garante um bom fluxo do material dentro da cavidade do molde (German, 1994), ao passo que, um material pobremente misturado acarreta principalmente a distorção da peça durante a sinterização (Edirisinghe e Evans, 1986c).

A mistura pode começar pela adição de pó e ligante a seco ou pela adição de pó ao ligante fundido. Normalmente este último procedimento é mais comum. Para conseguir homogeneidade adequada do pó e ligante, necessariamente a mistura terá que ser realizada em temperaturas nas quais o ligante fique fundido. No entanto, a temperatura de mistura deve ser controlada para evitar a degradação do ligante. Raman et al (1993) mostraram que a dispersão do pó no ligante é melhorada quando a mistura é realizada em temperaturas menores, uma vez que nestas condições tem-se maior

cisalhamento em consequência do aumento da viscosidade da suspensão. Isso resulta na quebra mais eficiente de aglomerados.

Um dos problemas mais persistentes que impedem a obtenção de uma mistura bem dispersada e homogênea é a presença de grande número de aglomerados, que normalmente estão associados com pequeno tamanho de partículas de cerâmica (Edirisinghe, 1986c e Mutsuddy, 1995), especialmente aquelas com formas irregulares (German e Bose, 1997). Quando aglomerados estão presentes exige-se maior tempo de mistura para atingir a homogeneidade. Pode-se quebrar os aglomerados pelo uso de maior taxa de cisalhamento ou pelo aumento da viscosidade da suspensão com redução de temperatura (Evans, 1990). O uso de aditivos tais como oleatos e estearatos também ajudam quebrar os aglomerados. Pode-se notar também que é possível reduzir substancialmente os aglomerados, dependendo da seqüência na qual os vários elementos são adicionados à mistura. As características da superfície do pó e a compatibilidade dos diferentes componentes de ligante determinam a seqüência da adição (Mutsuddy, 1991).

A reometria capilar é a melhor técnica para se avaliar o grau de homogeneidade de uma mistura (Raman et al, 1993). Essa técnica consiste em passar a mistura (pó-ligante) fundida através de um tubo capilar, onde a pressão é medida por um transdutor. Para uma suspensão pobremente misturada, o reômetro capilar registra uma pressão maior e com grandes flutuações durante o ensaio (traçado superior do gráfico da Figura 6). Para uma mistura homogênea, essa pressão, além de ser menor, praticamente fica estável no decorrer do tempo (traçado inferior do gráfico da Figura 3).

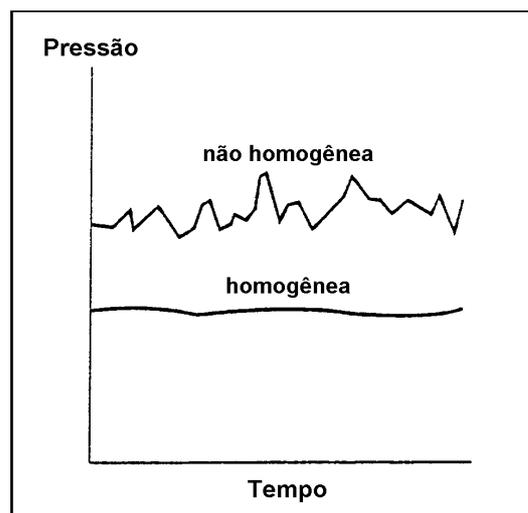


Figura 6 – Comportamento da pressão durante o ensaio reológico

Na escolha de um misturador, a maior preocupação é quanto à garantia de uma mistura dispersiva. Os equipamentos usados para misturar pó cerâmico com o ligante incluem os de baixa

intensidade de mistura, como o misturador de duplo rotor e a extrusora de rosca simples, e os misturadores de alto cisalhamento, como o moinho de duplo rolo e a extrusora de dupla rosca (Edirisinghe e Evans, 1986b). O emprego do último equipamento consegue melhor homogeneidade da mistura, uma vez que o material é forçado a passar através de uma estreita passagem, onde é submetido às altas taxas de cisalhamento (Edirisinghe e Evans, 1986c e Raman et al, 1993). De modo geral, equipamentos de altas taxas de cisalhamento melhoram a eficiência da mistura. Nogueira et al (1993), por sua vez, constataram que os equipamentos muito sofisticados, como misturadores de alta velocidade, não oferecem nenhuma vantagem em termos de homogeneidade da mistura, pelo contrário, têm acarretado risco de contaminação proveniente do desgaste desses equipamentos.

### 2.2.2.3 - Granulação

Preparar o material para moldagem por injeção é a etapa final do processo de mistura. Geralmente ele é preparado pela granulação da mistura a frio por um granulador tipo faca, conforme ilustra a Figura 7. A granulação da mistura tem como finalidade básica: facilitar o transporte e carregamento na unidade injetora. O granulador consiste de uma extrusora dotada de uma lâmina giratória na saída do material. O material é aquecido nesse equipamento e forçado para o bico da extrusora, onde é formado um filete de seção uniforme. Esse filete é resfriado e cortado na saída do equipamento para formar pequenos grânulos.

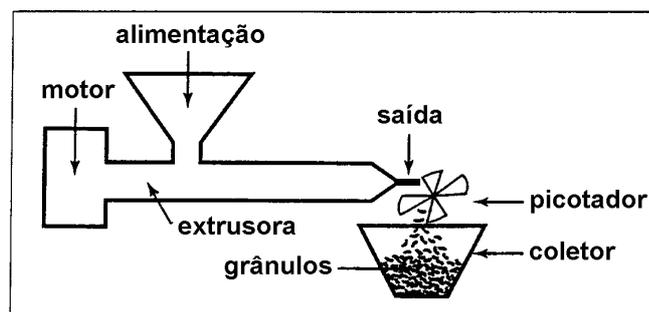


Figura 7 – Esquema de um equipamento de granulação

Os grânulos têm tipicamente um tamanho de aproximadamente 4 mm (German e Bose, 1997). Granulação muito fina do material pode agravar problemas durante a injeção como aprisionamento do ar na peça moldada e entupimento do bico da injetora (Mutsuddy e Ford, 1995).

Por outro lado, grânulos muito grandes não conseguem ser transportados pelo fuso da injetora ou podem dificultar a fusão dos mesmos no início da moldagem.

### 2.2.3 - Moldagem

A moldagem da mistura pó-ligante envolve o uso de uma máquina injetora, que emprega princípios semelhantes aos de injeção de polímeros, mas apresenta dificuldades peculiares: as peças moldadas são bastante frágeis e os parâmetros de processamento devem ser escolhidos cuidadosamente, de acordo com a mistura a ser injetada (Nogueira, 1994). O grande desafio para a moldagem cerâmica por injeção é a produção de peças com seção espessa ( $>15$  mm) que solidifiquem na cavidade do molde sem a incidência de defeitos.

A moldagem de pós por injeção pode ser realizada por equipamento que empreguem alta ou baixa pressão de injeção, sendo o último favorável no campo da cerâmica. A maioria dos processos de moldagem de pós por injeção de alta pressão usa polímeros termoplásticos como o ligante principal da mistura, cuja viscosidade fica em torno de 100 a 1000 Pa.s durante a injeção. Os equipamentos de baixa pressão ( $< 1$  MPa), por sua vez, normalmente usam polímeros solúveis em água ou uma combinação de cera e parafina, cuja mistura apresenta uma viscosidade entre 1 e 4 Pa.s durante a injeção (Rak, 1998).

A injetora de alta pressão, que é o equipamento empregado nas indústrias plásticas, é mais comumente usada para moldagem de materiais particulados. Recentemente, a moldagem por injeção de baixa pressão tem atraído atenção como uma técnica alternativa (Peltsman e Peltsman, 1984, Fanelli et al, 1989, Mangels, 1994, Odriozola et al, 1994, Huzzard e Blackburn, 1997, Millán, 1999 e Millán, 2001). As principais vantagens da moldagem por injeção de baixa pressão em relação à de alta pressão são: (i) simplicidade, baixo custo e menor dimensão do equipamento, (ii) menor desgaste da parte que está em contato com o pó, resultando em menor contaminação da mistura cerâmica e menor custo de manutenção, (iii) controle de fluxo mais fácil e (iv) elimina a separação de mistura e problema de granulação (Peltsman e Peltsman, 1984 e Gonçalves, 2001). As principais vantagens dos equipamentos de moldagem de alta pressão são: melhor controle dos defeitos e precisão dimensional (German e Cornwall, 1997).

O preenchimento do molde requer um controle cuidadoso do tempo e da pressão e temperatura do material de injeção. Se a moldagem for realizada muito lentamente, o preenchimento do molde poderá não ser uniforme ou até mesmo não ser completado, uma vez que o material resfria e endurece no canal do molde antes de preencher completamente a cavidade do

molde (Zhang et al, 1989b). Normalmente, o tempo de preenchimento é curto e o ciclo completo de moldagem é tipicamente menos de 1 minuto (German e Bose, 1997).

Durante o processo de moldagem, o material sofre grande variação na taxa de cisalhamento, chegando a atingir um valor tão alto quanto  $10^4 \text{ s}^{-1}$ , na região de estrangulamento do canal, na saída da injetora (Mutsuddy, 1983a). Altas taxas de cisalhamento melhoram o fluxo do material dentro do molde devido ao comportamento pseudoplástico do material, porém, taxas muito elevadas podem provocar a separação entre pó e ligante. Assim, a geometria do molde, especialmente o canal de entrada do material merece uma atenção especial. A posição e também o canal de entrada do material são as variáveis que mais afetam a taxa de cisalhamento e o fluxo do material durante a moldagem. Um canal de entrada muito estreito causa alta taxa de cisalhamento da suspensão durante a injeção. Isso provoca um fluxo turbulento da massa (esquerda da Figura 8), e conseqüentemente gera falha de preenchimento, conhecido como linha de solda (Mangels e Trela, 1984). O canal no centro do molde é melhor que nas extremidades do mesmo (direita da Figura 8) porque proporciona um escoamento laminar da massa que, por sua vez, causa um preenchimento mais uniforme do molde. Alternativamente, várias entradas no molde melhoram o seu preenchimento.

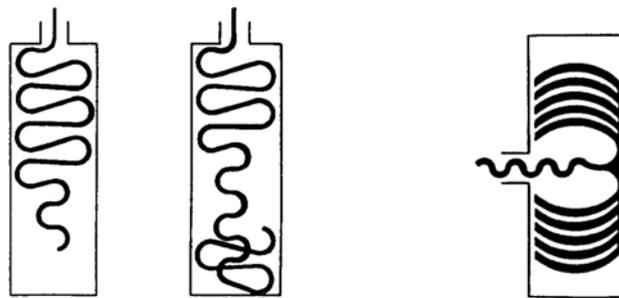


Figura 8 – Esquema mostrando o fluxo de massa: turbulento (esquerda) e laminar (direita)

O equipamento de injeção usado para moldagem da mistura pó-ligante é muito semelhante àquele usado para injeção de polímeros. A diferença é que, como o material a ser injetado é extremamente abrasivo, o equipamento tem a parte interna, que fica em contato com a massa cerâmica, revestida com materiais de alta dureza para resistir ao desgaste.

Dois tipos básicos de máquinas injetoras são empregados na injeção de cerâmica: tipo rosca (Figura 9a) e tipo pistão (Figura 9b). A diferença principal entre esses dois equipamentos consiste basicamente no modo de transporte e aquecimento do material através da tubulação até a unidade de molde.

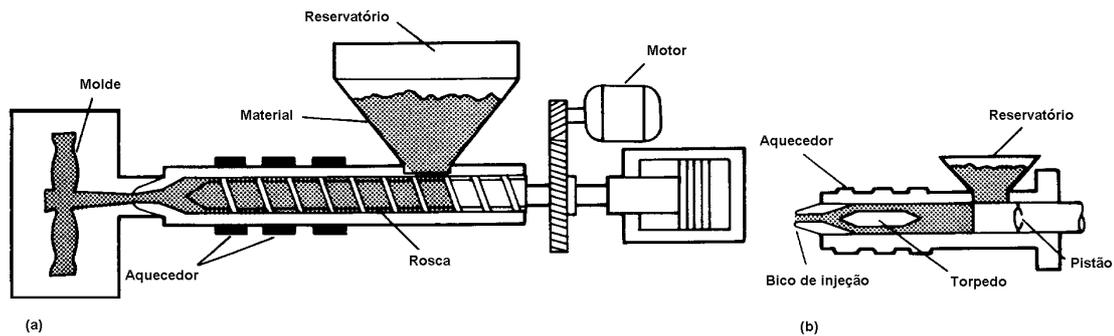


Figura 9 – Equipamentos de injeção para a moldagem

Na injetora de pistão, o material é aquecido apenas por condução e convecção, e ocorre perda de pressão ao longo do percurso e homogeneidade incompleta da mistura (German e Bose, 1997). Além disso, o emprego desse tipo de injetora pode provocar aprisionamento de ar na peça injetada. O ar aprisionado pode ser retirado adaptando-se uma válvula de escape de gases no molde.

Na injetora tipo rosca, por sua vez, grande parte do calor é proveniente das forças de atrito entre o fuso, o material e o cilindro. Além disso, a pressão no local é igual a pressão exercida pelo fuso. Esse tipo de injetora oferece ainda outras vantagens (Edirisinghe e Evans, 1986b): (i) altas taxas de cisalhamento impostas ao material no fuso proporcionam baixa viscosidade em fluido pseudoplástico; (ii) permite o uso de baixa pressão de injeção, que proporciona um fluxo laminar do material, resultando em maior homogeneidade da peça injetada; (iii) a melhor transferência de calor e o pouco tempo de residência do material na máquina minimizam a degradação do ligante orgânico e (iv) finalmente, as injetoras de rosca podem ser purgadas mais facilmente, quando se desejar mudar de material.

#### 2.2.4 – Remoção de ligante

A remoção de um ligante orgânico normalmente é feita pelo processo térmico ou químico. No processo térmico o ligante é removido da peça injetada por evaporação, degradação térmica, degradação oxidativa ou por escoamento de fluido por ação capilar, enquanto que no processo químico o ligante é dissolvido por um solvente. A remoção térmica é indiscutivelmente o método mais largamente utilizado na fabricação de peças de cerâmica avançada e tradicional (Lewis, 1997). A Tabela 1 apresenta um resumo das principais técnicas de remoção de ligante, bem como os

respectivos procedimentos, as vantagens e as desvantagens. Os detalhes dessas técnicas são discutidos no item 2.4.

Tabela 1 – Algumas técnicas de remoção e suas vantagens e desvantagens

Técnica de remoção	Procedimento	Vantagens	Desvantagens
Remoção térmica	Aquecimento lento da peça para permitir degradação progressiva do ligante	Uso de equipamento simples e barato	Controle dimensional precário e exigência de longo tempo de remoção
Remoção em solvente	Imersão da peça no solvente para dissolver o ligante seletivamente	Remoção rápida e sem a perda de forma	Normalmente o solvente orgânico é tóxico e inflamável
Remoção catalítica	A peça é mantida em uma atmosfera catalítica	Remoção rápida com excelente retenção de forma	Requer controle rigoroso devido ao ácido catalítico e produtos formados
Remoção por ação capilar	Aquece-se a peça recoberta de pó fino, que absorve o ligante fundido	Reduz o defeito causado pela evolução dos gases	Aplicável apenas em peças feitas com pós grosseiros

### 2.2.5 - Sinterização

Após a remoção do ligante, a peça moldada por injeção, assim como qualquer compacto cerâmico após a etapa de conformação, passa pela etapa de sinterização para adquirir a resistência mecânica final compatível com o desempenho que lhe será exigido. A sinterização é um processo de consolidação de partículas que acontece pela transferência de massa termicamente ativada.

O grau de sinterização é, normalmente, medido pela variação da densidade do injetado, que aumenta em virtude da contração volumétrica. A densidade do sinterizado e a retração da peça estão relacionadas por:

$$\rho_s = \rho_v / (1 - \Delta l/l_0)^3 \quad (1)$$

onde,  $\Delta l/l_0$  é a expansão térmica linear e  $\rho_v$  é a densidade à verde, antes da sinterização.

A peça injetada a verde após a remoção de ligante apresenta um volume de poros que pode variar de 25% a 50%. Assim, durante a sinterização a peça experimenta uma retração volumétrica

caracterizada principalmente pela eliminação desses poros. Segundo Zhang et al (1990), a peça moldada por injeção sofre uma retração linear superior a 10%, podendo, em alguns casos, atingir valores da ordem de até 30%.

A Figura 10 mostra partículas esféricas submetidas à sinterização, ilustrando a mudança na porosidade que acontece durante a transformação de um compacto poroso e fraco para um corpo denso e resistente.

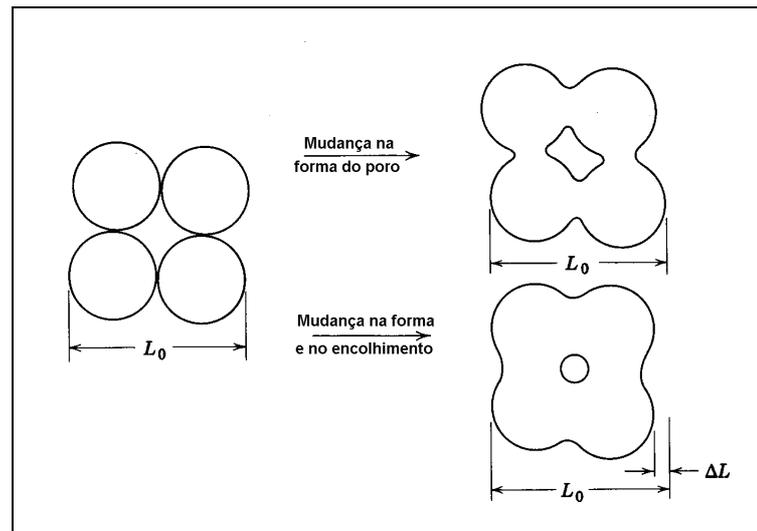


Figura 10 – Mudança de forma e de tamanho de poro durante a sinterização

Inicialmente, os poros presentes podem mudar de forma, tornando-se canais ou esferas isoladas, sem necessariamente ocorrer uma mudança de forma. Nesse estágio, praticamente não há mudança volumétrica da peça. Geralmente, ambos, tamanho e forma dos poros presentes, mudam durante o processo de sinterização. Os poros tornam-se mais arredondados e são gradualmente reduzidos e eliminados durante a sinterização, com substancial encolhimento da peça.

Durante o aquecimento, alguns grãos crescem à custa de outros, que encolhem, resultando num aumento efetivo do tamanho médio dos grãos e uma redução na área total de contorno de grão. A formação e o crescimento dos grãos acontecem pelo transporte de matéria causado pela diferença na energia livre ou no potencial químico entre a área do pescoço e a superfície da partícula.

A nível microscópico, o transporte de matéria ocorre pelo movimento de átomos das partículas ou dos grãos para a região de poros. Os átomos podem tomar basicamente 4 caminhos durante a sinterização (German, 1996): difusão atômica através da superfície, do volume e ao longo do contorno de grão e por evaporação-condensação (Figura 11).

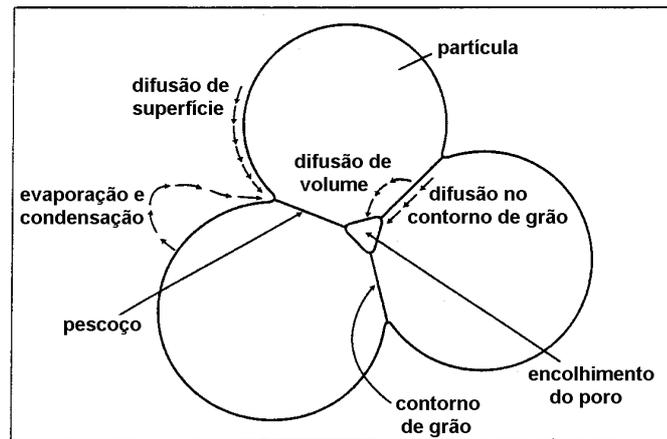


Figura 11 – Mecanismos de transporte de massa durante a sinterização (German e Bose, 1997)

Caso a pressão de vapor seja baixa, a transferência de matéria vai ocorrer mais rapidamente pelo processo no estado sólido, sendo desprezível a contribuição de transporte via vapor (evaporação-condensação).

A sinterização de materiais cerâmicos empregados na MPI acontece, na maioria dos casos, por via estado sólido e o transporte de massa ocorre principalmente pela difusão no contorno de grão. Assim, o contorno de grão exerce uma função vital na sinterização, uma vez que a difusão atômica é mais rápida na região de defeito.

O crescimento de grão que ocorre durante a sinterização reduz a área de contorno de grão. A perda de extensão do contorno de grão, especialmente próximo aos poros, inibe grandemente o fluxo do material nessa região. Assim, uma taxa de aquecimento lenta em uma temperatura intermediária é, normalmente, preferida para se conseguir alta densidade da peça sinterizada (German e Bose, 1997).

#### 2.2.6 - Defeitos gerados no processo MPI

Como o processo de moldagem por injeção de materiais cerâmicos consiste de diversas etapas, uma grande variedade de defeitos pode surgir durante essa operação. Alguns defeitos introduzidos podem ser detectados na peça verde, porém, outros são detectados somente após a remoção de ligante ou ainda após a sinterização (Thomas e Evans, 1988). Esses defeitos podem resultar na deformação de peça final ou afetar a qualidade superficial, a densidade ou a microestrutura, comprometendo as propriedades químicas ou mecânicas do material. Alguns

defeitos podem ser corrigidos pelo tratamento pós-sinterização, mas a maioria não pode ser corrigida e as peças acabam sendo descartadas.

Uma grande variedade de defeitos nas peças moldadas por injeção têm sido observados e catalogados por diversos pesquisadores, tais como Zhang et al (1989b) e Krug et al (1999b). A seguir são apresentados alguns defeitos mais comuns observados nas peças cerâmicas moldadas por injeção.

#### 2.2.6.1 – Durante a mistura

Durante o processo de mistura podem ocorrer basicamente dois tipos de problemas, que podem levar defeitos nas peças: a contaminação e a falta de homogeneidade da mistura.

O emprego de equipamento de mistura com taxa de cisalhamento muito alta ou por tempo muito longo causa abrasão na parede do misturador e introduz impurezas na mistura (Hunt et al, 1988). A contaminação durante a mistura causa defeitos que são eventualmente distribuídos através da peça, gerando poros e inclusões na peça sinterizada. Inclusões macroscópicas poderão dar início a trinca em materiais cerâmicos (Shinohara et al, 1999). Por outro lado, taxa muito baixa poderá não quebrar os aglomerados e resultar em uma mistura não homogênea (Edirisinghe e Evans, 1986b). A heterogeneidade no material de injeção pode causar distorções e/ou poros pequenos nas peças após a remoção de ligante (Raman et al, 1993).

#### 2.2.6.2 - Durante a moldagem

Diversos tipos de defeitos podem ser formados durante o preenchimento da cavidade do molde, dependendo do formato da cavidade e dos parâmetros de injeção utilizados. Os defeitos mais comuns são descritos abaixo.

Preenchimento incompleto (jato curto)  $\Rightarrow$  A causa mais comum desse tipo de defeito é a solidificação do material no canal de entrada da cavidade do molde que impede o seu fluxo antes que o molde seja preenchido. Isso pode ser evitado com melhor controle de temperatura ou pela modificação do projeto de molde (Richerson, 1992). Por isso, baixa dependência da viscosidade em relação à temperatura é preferida para mistura cerâmica de injeção (Edirisinghe e Evans, 1987a).

Rechupe  $\Rightarrow$  É um defeito relacionado com a retração volumétrica não uniforme. Esse defeito se verifica na superfície das peças. A principal causa desse defeito é a solidificação do material no canal do molde antes que o interior da cavidade do molde. Segundo Tseng (1997), a pressão de recalque é mais eficiente para eliminar esse problema.

Trincas de tensão residual  $\Rightarrow$  Durante o resfriamento, a peça solidifica em camadas sucessivas da superfície para o centro, gerando tensões internas. Essas tensões residuais podem ser suficientes para causar trincas na peça antes dela ser ejetada do molde, ou ainda podem se manifestar apenas nos estágios iniciais da remoção do ligante causando deformação da peça (Krug et al, 2000 e Krug et al, 2001) ou o aparecimento da trincas (Thomas e Evans, 1988 e Tseng e Chiang, 1998). A formação de trincas pode ser evitada pelo uso de baixas pressões de injeção e de recalque, e curto tempo de aplicação de pressão de recalque (Krug et al, 2000) ou pela aplicação de pressão modulada (Zhang et al, 1989a). Peças espessas ou misturas preparadas a partir de um ligante possuidor de componentes que apresentam grande variação volumétrica na fusão/solidificação têm esse problema agravado.

Linhas de solda  $\Rightarrow$  Esse problema normalmente ocorre quando a frente fundida se divide para superar um obstáculo no interior do molde ou quando o material fundido entra na cavidade em regime de fluxo turbulento. Elas representam uma descontinuidade ou uma região fraca na peça. Nos materiais cerâmicos essa descontinuidade persiste até a sinterização da peça. A tendência à formação de linhas de solda pode ser reduzida pelo desenho apropriado da cavidade do molde, especialmente pela orientação do canal e do bico de entrada do material no molde (Richerson, 1992 e Krug et al, 1999a).

Trincas ou vazios de encolhimento  $\Rightarrow$  Durante o preenchimento do molde, se o gradiente de temperatura é muito alto ou peças muito espessas, o material na superfície da peça resfria mais rápido que no interior. Como a camada externa fica rígida e não pode encolher, o material interno, que ainda está fluido, retrai durante o resfriamento, e esse encolhimento pode ser suficiente para formar um vazio ou trinca no centro da peça (Thomas e Evans, 1988 e Hunt et al, 1991). A pressão de recalque, a velocidade e a temperatura de injeção são os três parâmetros de injeção que mais influenciam na incidência de vazios em peças injetadas (Tseng e Chiang, 1998). Zrang e Evans (1993) usando o método numérico concluíram que maiores pressões de recalque são necessárias para evitar a formação de vazios em peças mais espessas. Esse fenômeno é agravado quando se

utiliza ligante de alto coeficiente de expansão térmico ou quando as misturas possuem alta dependência da viscosidade em relação à temperatura (Hunt et al, 1991).

Empenamento de injeção  $\Rightarrow$  A temperatura do molde é o que mais contribui para o empenamento da peça espessa injetada, ficando o tempo de resfriamento como a segunda maior contribuição (Tseng e Liu, 1998 e Tseng, 2000). A pressão de recalque também afeta significativamente. Assim, menor temperatura com um longo tempo de resfriamento e maior pressão de recalque poderá gerar peças com menor empenamento. Para peças finas, a pressão de recalque é o fator que mais afeta quanto ao empenamento, vindo as temperaturas de injeção e do molde como o segundo e o terceiro fator, respectivamente (Huang e Tai, 2001).

#### 2.2.6.3 - Durante a remoção de ligante

A remoção de ligante é a etapa mais crítica no que diz respeito à introdução de defeitos, sendo, também, um dos aspectos menos compreendido do processo (Edirisinghe, 1990 e Barone e Ulicny, 1990). Como a degradação térmica é o processo de remoção mais bem estabelecida, apenas esse processo será discutido a seguir.

Nesse processo, a formação de defeitos pode ocorrer basicamente em três momentos: antes do ponto de amolecimento do ligante (deformação causada por relaxação de tensões residuais e trincas), logo após o ponto de amolecimento (inchamento e deformação pelo próprio peso) ou no estágio final da remoção (trincas e escamações causadas por degradação do ligante).

Inchamento  $\Rightarrow$  O inchamento da peça pode ocorrer como resultado da evolução dos gases de decomposição a uma taxa tal que não é possível a difusão dos mesmos através do interior da peça. Esse defeito ocorre em um estágio no qual o ligante está ainda no estado líquido (Zhang et al, 1989b). Pés de área superficial excessivamente alta podem dificultar a difusão dos produtos de degradação térmica por causa da formação de uma camada imóvel de ligante em torno das partículas (Evans e Edirisinghe, 1991). Isso faz com que a difusão de moléculas menores presentes no material fundido diminua, aumentando a concentração de gás no líquido até um valor crítico, que provoca a precipitação de bolhas.

Trincas causadas por degradação do ligante  $\Rightarrow$  As trincas causadas por liberação de gases podem ocorrer no início da remoção de ligante, durante longos períodos de aquecimento antes de ponto de amolecimento ou no final da etapa de remoção, quando a peça fica frágil porque boa parte do ligante é removida (Zhang et al, 1989b).

### **2.3 - Formulação de ligante**

Embora o ligante não interfira na composição final do material cerâmico injetado, ele tem uma grande influência em todas as etapas do processamento da moldagem por injeção, principalmente na reologia da mistura, na moldagem, na etapa de remoção, nos defeitos e nas propriedades finais da peça moldada. Assim, o êxito do processo de moldagem depende basicamente da formulação de ligante e do carregamento adequado de pó na mistura (Edirisinghe e Evans, 1986a).

Para conferir as propriedades desejáveis de um ligante para processamento via MPI, geralmente as formulações de ligante contêm pelo menos três componentes: (i) um polímero "estrutural" que dá resistência e mantém a forma da peça até o início da sinterização; (ii) uma fase orgânica de "preenchimento" que é facilmente removível na primeira fase de remoção e (iii) um surfactante que acopla o ligante à superfície do pó (Mutsuddy e Ford, 1995). Frequentemente, o surfactante pode também servir como um lubrificante, reduzindo o atrito entre o pó e as paredes do equipamento, e como um plastificante, melhorando a miscibilidade dos componentes do ligante (Edirisinghe, 1991)

#### **2.3.1 – Sistemas de ligante**

Conforme foi comentado no item 2.2.1.2, o ligante, na realidade, é um sistema composto de vários componentes, cada um com funções específicas. Assim, um sistema de ligante é preparado normalmente com polímero orgânico de baixo peso molecular, como a parafina ou cera, junto com um outro polímero de peso molecular maior, para proporcionar um baixo nível de viscosidade e ao mesmo tempo suportar altas taxas de cisalhamento durante o preenchimento da cavidade do molde. Aditivos como ácidos graxos são frequentemente usados para melhorar a dispersão do pó durante a mistura.

De um modo geral, os ligantes mais usados na MPI podem ser classificados como termoplástico, termofixo e à base de água (German e Bose, 1997).

Os ligantes termoplásticos são formados por polímeros lineares com ligações secundárias entre os grupos funcionais que amolecem sob aquecimento e endurecem ao serem resfriados, independentemente do número de ciclos. Nessa categoria, pode-se destacar os seguintes polímeros, pelo maior número de citações na literatura: polietileno de alta e de baixa densidade (PEAD e PEBD), polipropileno atático e isotático (PPA e PPI), poliestireno (PS), polioximetileno e os copolímeros, como o etileno-acetato de vinila (EVA). Também se incluem nessa categoria as ceras e as parafinas. Edirisinghe e Evans (1986a) fizeram uma revisão de diversos sistemas de ligante termoplástico utilizados na formulação de material de injeção para pós cerâmicos.

Dentre os ligantes termoplásticos, o polipropileno atático tem sido amplamente estudado em formulações de ligante para MPI (Edirisinghe e Evans, 1987a e 1987b, Hunt et al, 1988, Woodthorpe et al, 1989, Zhang e Evans, 1989c, Edirisinghe, 1990 e 1991, Nogueira, 1992, Pinwill et al, 1992 e Zhang e Evans, 1993). Segundo Edirisinghe e Evans (1987a), o sistema de ligante à base de polipropileno atático (PPA) é mais promissor para formulações de misturas porque oferece melhores propriedades reológicas para a moldagem de pó cerâmico por injeção. Além disso, o PPA tem vantagem adicional por ser um dos polímeros mais barato do mercado por se tratar de um subproduto da produção do polipropileno isotático (Edirisinghe e Evans, 1986a).

O uso de cera natural tem algumas vantagens em relação aos demais polímeros sintéticos. A sua decomposição não libera gases tóxicos ou odor desagradável e causam menos problemas ambientais. As ceras naturais mais conhecidas são: cera de carnaúba, cera de abelha, cera de ouricuri, cera de candelilla e cera Montan (Brumati, 1995). No entanto, a sua decomposição é muito lenta, o que torna a sua utilização economicamente inviável no meio industrial.

Os ligantes termofixos são constituídos por materiais poliméricos que apresentam grupos funcionais covalentemente ligados. Eles sofrem reações químicas sob aquecimento formando uma rede entrelaçada, reduzindo a sua plasticidade. Esses materiais uma vez aquecidos tornam-se permanentemente rígidos, isto é, sofrem uma reação termicamente irreversível. Eles são moles e deformáveis até o seu primeiro aquecimento e não amolecem novamente sob reaquecimento, porém se decompõem em altas temperaturas. Poliuretano, epoxi, alil, poliéster, são os polímeros termofixos mais usados como ligante na moldagem por injeção (German e Bose, 1997).

O sistema de ligante à base de água é usado para conformação de cerâmica desde meados da década de 40, porém, o emprego na moldagem por injeção só foi efetivado no final da década de 70 (River, 1978). Apesar desses polímeros serem pouco usados no setor industrial, eles têm atraído algumas atenções recentemente, principalmente porque, na remoção, não é usado solvente tóxico e

nem inflamável e o equipamento de remoção é muito simples (Yang e Petoavich, 1999). Esse sistema pode ser ainda subdividido em: sistema solúvel em água e sistema formador de gel.

Os ligantes solúveis em água são: álcool polivinílico (Youseffi e Menzies, 1997, Wiech, 1980 e Yang e Petoavich, 1999) e polietileno-glicol (Yang et al, 1989, Menke et al, 1992 e Shivashankar e German, 1999). Para preparar a mistura de injeção, estes ligantes são usados junto com outros polímeros termoplásticos para extraí-los seletivamente durante a etapa de remoção.

O sistema formador de gel: na presença de água, é formada uma estrutura de rede infinita de polímero-polímero, que dá a resistência ao sistema. As propriedades do sistema são controladas pelas características do gel, que depende basicamente do grau de hidratação do polímero e da temperatura de gelificação. Os ligantes formadores de gel mais conhecidos são: metil-celulose, hidroxipropil-celulose (Sarkar e Greminger, 1983 e Huzzard e Blackburn, 1997), agar e agarose (Fanelli et al, 1989, Millán et al, 1999 e Millán et al, 2001). Esses ligantes são empregados na moldagem por injeção de baixa pressão (Millán et al, 1999 e Millán et al, 2001) e apresentam algumas desvantagens em relação aos demais polímeros, como, por exemplo, baixa resistência da peça moldada e a alta retração durante a remoção de ligante (Rak, 1998).

As moléculas de polímero à base de celulose (etil-celulose, metil-celulose e hidroxipropil-celulose) se hidratam em baixas temperaturas. Quando a temperatura é aumentada, as moléculas gradualmente perdem sua água de hidratação, que é refletida pela queda na viscosidade (à esquerda da Figura 12). Eventualmente, quando ocorre uma desidratação suficiente, mas não completa, do

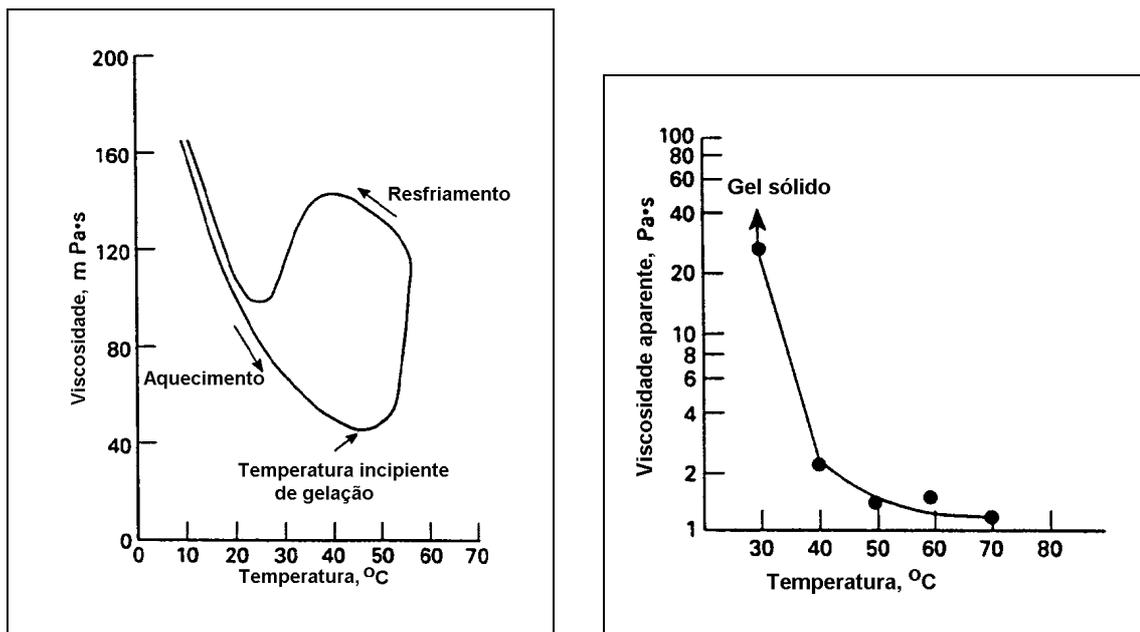


Figura 12 - Gelificação de metil-celulose (esquerda) e agar (direita) (Sarkar e Greminger, 1983)

polímero, acontece uma associação polímero-polímero e o sistema atinge uma infinita estrutura de rede, refletido por um aumento na viscosidade (Sarkar e Greminger, 1983). Esse processo é completamente reversível, isto é, gelifica sob aquecimento e liquefaz sob resfriamento.

Os polímeros do grupo dos polissacarídeos, o agar e o agarose, ao contrário dos anteriores, são solúveis em água quente e gelificam sob resfriamento, da mesma forma que o álcool polivinílico. Quando o agar é dissolvido em água quente, forma-se uma solução aquosa de baixa viscosidade. Sua viscosidade aumenta gradualmente sob resfriamento até atingir o ponto de gel. Nesta temperatura a solução sofre uma transição, aumentando sua viscosidade bruscamente, como é mostrado à direita da Figura 12, e formando uma massa de consistência relativamente alta.

O material de injeção à base desse polímero é injetado a aproximadamente 70°C. Depois de resfriada, a peça adquire uma resistência suficiente ao manuseio. Ao retirar a água, por sublimação ou à baixa temperatura, a peça fica porosa e pronta para submeter à degradação térmica do ligante.

River (1978) patenteou um sistema que utiliza uma mistura de água, metil celulose, glicerina e ácido bórico. A moldagem é feita elevando-se a temperatura da mistura dentro do molde. Isso provoca a perda de água do metil-celulose, e este por sua vez forma um gel rígido. No entanto, esse ligante dá baixa resistência à peça moldada, além de um longo tempo de residência para o endurecimento da peça.

Dentre os sistemas descritos, o mais utilizado industrialmente para a formulação de uma mistura para moldagem de pós de alumina é, indiscutivelmente, o sistema de ligante termoplástico como o polipropileno, polietileno ou EVA combinado com a parafina ou a cera de carnaúba (Angermann e Van Der Biest, 1993).

### 2.3.2 – Aditivos de ligante

Os aditivos de ligante são adicionados ao sistema de ligante a fim de: (i) modificar a interação entre o pó e os polímeros; (ii) melhorar a dispersão do pó no meio polimérico e (iii) proporcionar a lubrificação entre a mistura e a parede da máquina (Edirisinghe, 1991). Eles reduzem a viscosidade da mistura, melhoram o fluxo durante a mistura e facilitam a saída da peça do molde (Mutsuddy e Ford, 1995).

Materiais orgânicos polares de baixo peso molecular têm maior tendência para adsorver sobre a superfície da alumina do que os materiais orgânicos não polares (Phillips e Wightman, 1985). Os surfactantes usados na moldagem de pós por injeção são normalmente materiais orgânicos de baixo peso molecular, que idealmente têm o grupo funcional ancorado na superfície do

pó de alumina e a cadeia carbônica dissolvida na matriz de ligante (Chan e Lin, 1995). A adsorção de surfactante orgânico de baixo peso molecular sobre a superfície do pó ocorre, geralmente, através de ponte de hidrogênio (Fowkes, 1987), embora ligação covalente seja possível com uso de silanos ou titanatos (Zhang et al, 1988 e Lindqvist, 1989). Um surfactante deve interagir fracamente com pó cerâmico, proporcionando uma modificação da superfície do pó com algum grau de estabilização estérica entre os pós. Por outro lado, um surfactante covalentemente ligado à superfície do pó pode impedir a saída do ligante assim como bloquear o caminho do ligante decomposto (Edirisinghe, 1990). Como consequência, a temperatura de pirólise e a quantidade de ligante residual aumentam (Howard et al, 1990).

A partir de pesquisa bibliográfica, verifica-se que os ácidos graxos e silanos são mais eficazes como surfactante na mistura cerâmica para moldagem por injeção. Zhang et al, 1988, relatam que a adição de apenas 2% em volume de silano reduz em até 52% a viscosidade do sistema  $\text{Si}_2\text{N}_4$ -PP-P-AE. Por outro lado, resultados comprovam que o ácido esteárico é mais eficiente para reduzir a viscosidade da mistura à base de alumina (Edirisinghe, 1991, Tseng et al, 1999 e Tseng, 2000). Novak et al (1997), analisando o comportamento reológico da mistura de parafina e alumínio, mostraram que os surfactantes ficam física ou quimicamente adsorvidos sobre a superfície do pó. A quimissorção só tem sido observada quando a mistura é realizada acima de 130°C. Também concluíram que não apenas a atividade e a quantidade de surfactante, mas também o tipo de ligação entre o surfactante e a superfície do pó é essencial para obter uma suspensão bem estabilizada e de baixa viscosidade.

Além dos aditivos, uma pequena quantidade de plastificante pode ser usada na mistura do material de injeção. O plastificante é adicionado na mistura pó-polímeros para modificar a propriedade viscoelástica do sistema, proporcionando maior elasticidade à mistura. Os plastificantes mais comuns incluem os seguintes grupos: ftalatos, adipatos, laureatos, estearatos e oleatos (Mutsuddy e Ford, 1995)

## **2.4 - Propriedades reológicas**

A propriedade reológica mais importante da mistura para injeção é a viscosidade. O material deve apresentar uma viscosidade abaixo de  $10^3$  Pa.s (Mutsuddy, 1983a), preferencialmente possuir uma consistência parecida com a pasta de dente durante a injeção, e endurecer quando resfriado na cavidade do molde. A outra propriedade, também relevante, diz respeito à elasticidade

do material. Um material elástico quando submetido a uma tensão abaixo da tensão de deformação apresenta uma espécie de "memória", de modo que, ele restitui a forma original assim que a tensão é aliviada. O material de injeção de MPI exhibe ambas as características, elásticas e viscosas. Em temperaturas elevadas, o material tem caráter mais viscoso, ao passo que, à temperatura ambiente, ele se apresenta elástico (German e Bose, 1997). Esses fatores proporcionam informações importantes para a determinação das condições ótimas de processamento, do equipamento adequado e da composição química apropriada do ligante (Mutsuddy e Ford, 1995).

A taxa de resfriamento da peça moldada é um outro fator que vai influenciar na moldabilidade do material. Um rápido resfriamento poderá causar falha no preenchimento do molde, porque a viscosidade aumenta rapidamente com a redução de temperatura e impede que a massa flua em toda cavidade do molde. Também pode causar distorção na peça, pois um rápido resfriamento impede a relaxação da tensão residual interna.

A viscosidade de uma mistura depende principalmente da temperatura, da carga cerâmica e da taxa de cisalhamento.

#### 2.4.1 - Influência da temperatura

O controle da temperatura do material de injeção, tanto durante a mistura quanto durante o preenchimento do molde, é fundamental para o êxito da MPI. Temperaturas muito acima da temperatura de fusão de um dos componentes de ligante podem degradar os componentes de menor estabilidade térmica, ao passo que, temperaturas muito baixas impedem o fluxo do material no molde devido à sua alta consistência.

Os polímeros do grupo termoplástico são muito sensíveis à temperatura. Em altas temperaturas apresentam uma viscosidade muito baixa, ao passo que, à temperatura ambiente são normalmente rígidos.

O ligante puro tem uma viscosidade que varia exponencialmente com a temperatura absoluta  $T$ , conforme a expressão:

$$\eta_l = \eta_o \exp [E/R (1/T - 1/T_o)] \quad (3)$$

onde  $\eta_l$  é a viscosidade do ligante,  $\eta_o$  é a viscosidade numa dada temperatura  $T_o$ ,  $E$  é a energia de ativação para o fluxo viscoso e  $R$  é a constante dos gases. O alto valor de  $E$  mostra uma alta

sensibilidade da viscosidade com a temperatura. A parafina e as resinas, por exemplo, têm baixa energia de ativação comparada aos demais polímeros (Hsu et al, 2001).

O material de injeção apresenta uma propriedade reológica correspondente a um sistema disperso de partículas dentro de uma matriz polimérica fundida. Assim, a viscosidade desse material é governada pela equação dependente de temperatura, similar àquela usada para os polímeros, porém, com alguns parâmetros de correção (German e Bose, 1997).

Para o material de injeção, a dependência da viscosidade em relação à temperatura deverá ser tão baixa quanto possível na região logo abaixo da temperatura de moldagem (Mutsuddy, 1983a, Edirisinghe e Evans, 1987a e Edirisinghe e Evans, 1987b).

#### 2.4.2 - Influência do pó

A viscosidade da mistura é fortemente influenciada pela quantidade de pó na matriz polimérica.. Conforme comentado no item 2.2.2.1, a viscosidade tende ao infinito quando a carga de pó aproxima-se do valor crítico. O valor da carga crítica depende fortemente do tipo de ligante, do pó usado e das condições de mistura (Paul Lin e German, 1994). A Figura 13 mostra as curvas de viscosidade variando em função da carga de pó para dois tipos de materiais.

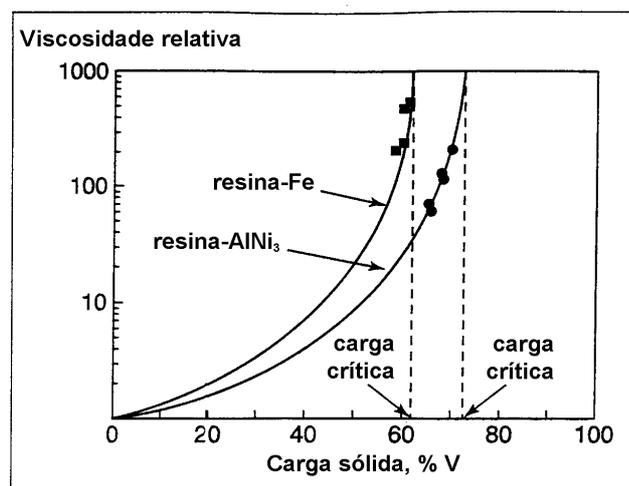


Figura 13 – Variação da viscosidade em função da carga de pó para dois materiais distintos (German e Bose, 1997)

Vários modelos têm sido propostos para analisar o comportamento da viscosidade em função da carga cerâmica (Mooney, 1951 e Farris, 1968). Estudos posteriores revisaram os modelos

existentes e demonstraram que as características do pó são um dos fatores importantes na determinação da viscosidade da mistura (Farris, 1968, Agarwala et al, 1992 e German, 1993).

Uma importante equação geral que rege a viscosidade relativa é representada em forma de série de potências na fração de volume (Mutsuddy e Ford, 1995):

$$\eta_r = 1 + \kappa_1 V + \kappa_2 V^2 + \kappa_3 V^3 + \dots \quad (4)$$

onde  $\eta_r = \eta/\eta_0$  ( $\eta$  e  $\eta_0$  é a viscosidade da suspensão e do fluido, respectivamente) é a viscosidade relativa,  $V$  é a fração de volume de pó na mistura e os valores de  $\kappa$  são constantes.

A equação (4) pode ser transformada em uma função exponencial, que é mais aceitável:

$$\eta_r = \exp(2,5V) \quad (5)$$

Mooney (1951) modificou a equação (5) introduzindo um fator  $h$  para viscosidade relativa de uma distribuição monomodal de sólido:

$$\eta_r = \exp\left(\frac{2,5V}{1-hV}\right) \quad (6)$$

Chong et al (1971) desenvolveram uma equação semi-empírica que relaciona a viscosidade com a carga crítica:

$$\eta_r = \left[1 - \frac{0,75(V/V_c)}{1-(V/V_c)}\right]^2 \quad (7)$$

onde  $V_c$  é a fração de volume na carga crítica. Resultado do trabalho experimental de Zhang e Evans (1989) comprovou que a equação de Chong et al teve melhor acomodação dos dados da viscosidade em função de carga de pó de uma suspensão de alumina.

Todos esses modelos confirmam que a viscosidade da suspensão aumenta assintoticamente para fração de volume de carga cerâmica maior que 0,5. No entanto, essas equações são válidas para prever a viscosidade de uma suspensão constituída por partículas de diâmetro uniforme e de forma aproximadamente regular. Farris (1968) determinou a viscosidade de uma suspensão multimodal a partir de dados de uma suspensão monomodal. Segundo ele, a viscosidade de uma suspensão altamente concentrada poderia ser alterada pela mistura de sólidos de diferentes

tamanhos de partículas. A Figura 14 mostra o comportamento da viscosidade de uma mistura bimodal de partículas para diferentes concentrações de pó na mistura.

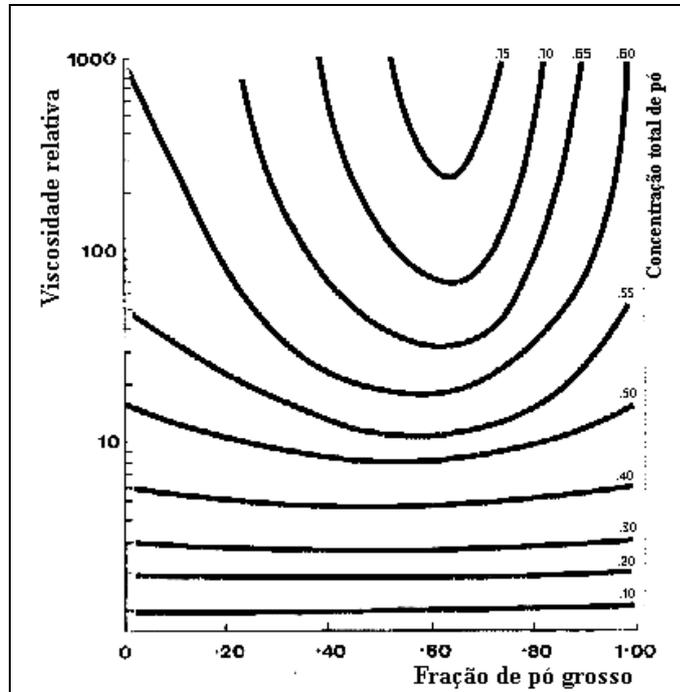


Figura 14 - Viscosidade de uma suspensão bimodal em função de fração de pó grosso (Farris, 1968)

Observe que a viscosidade atinge um valor mínimo quando o pó tem aproximadamente 35% de partículas finas. Esse efeito é pronunciado a partir de 0,5 de fração de pó.

Em geral, uma larga distribuição de tamanho de partícula resulta em menor viscosidade da suspensão. A equação geral, desenvolvida por Farris (1968), que descreve a variação da viscosidade relativa da suspensão pó-ligante com fração de pó, pode ser escrita na forma:

$$\eta_r = (1 - V)^{-p} \quad (8)$$

onde  $p$  é uma constante que depende da distribuição de tamanho de partículas. O valor de  $p$  varia de 21, para uma distribuição monomodal, a 3, para uma distribuição multimodal, mostrado na Figura 15. Este gráfico mostra que é possível aumentar o teor de pó na mistura, sem aumentar a viscosidade da suspensão, apenas mudando a distribuição de tamanho de partículas por outra mais larga.

Mangels e Trela (1983) conseguiram injetar misturas com até 76% em volume de silício. A alta fração de volume de sólido foi conseguida com pó de silício produzido com um moinho de bolas, que favoreceu a obtenção de uma larga distribuição de tamanho de partículas.

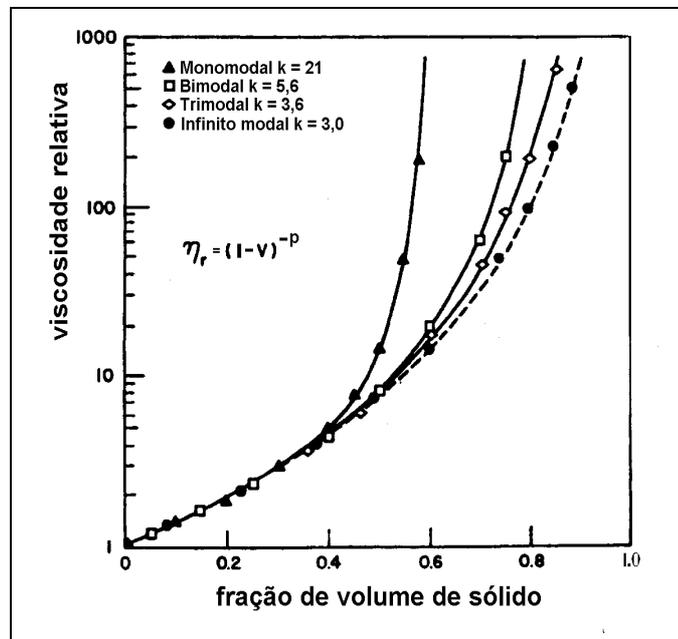


Figura 15 – Variação da viscosidade em função de carga de pó para diferentes distribuições de tamanho de partículas (Farris, 1968)

Conforme comentado no item 2.2.1.1, as características do pó também influenciam diretamente a viscosidade da suspensão. Isto é especialmente verdadeiro quando se trata de pó fino. A viscosidade da suspensão aumenta com o decréscimo de tamanho de partícula (Agarwala et al, 1992). Essa dependência pode ser explicada, em parte, da seguinte maneira. Quando o tamanho de partículas diminui, decresce a distância média entre as partículas, que resulta no aumento do potencial de interação partícula-partícula. Essa interação reduz a mobilidade das partículas dentro da suspensão e conseqüentemente aumenta a viscosidade. Além disso, a forma das partículas também pode contribuir para alterar a viscosidade da mistura. A viscosidade da mistura aumenta substancialmente à medida que a morfologia das partículas se desvia da esfericidade.

Dubus et al (1996) concluíram que o comportamento reológico da mistura não pode ser deduzido simplesmente a partir da viscosidade do ligante puro e da fração de volume de partículas, uma vez que a viscosidade relativa depende também da taxa de cisalhamento.

### 2.4.3 - Influência da taxa de cisalhamento

Existem muitas publicações feitas sobre a variação da viscosidade com a carga de pó, mas poucos trabalhos referem-se à dependência da viscosidade com a taxa de cisalhamento. A viscosidade da maioria dos materiais de injeção apresenta um comportamento pseudoplástico, isto é, a viscosidade decresce com o aumento da taxa de cisalhamento. Esse comportamento é provocado pela quebra do aglomerado de partículas em altas taxas de cisalhamento, resultando na completa dispersão de partículas no ligante e redução na interação de Van der Waals entre as partículas (Mangels e Trela, 1984).

A viscosidade é definida como sendo a tensão de cisalhamento,  $\tau$ , sobre a taxa de cisalhamento,  $\dot{\gamma}$ :

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = K\dot{\gamma}^{n-1} \quad (9)$$

onde  $K$  é definida como sendo o índice de consistência e  $n$  é uma constante que depende do comportamento do fluxo.

Alguns sistemas exibem um comportamento de fluxo complexo, denominado Bingham (Paul Lin e German, 1994). Esse comportamento é muito parecido com o comportamento pseudoplástico, com a diferença de que aquele apresenta um ponto de escoamento, isto é, o material só começa a fluir se a tensão de cisalhamento superar a tensão de escoamento. Esse comportamento foi observado em uma mistura contendo 64% de volume de Fe disperso em uma resina (Figura 16).

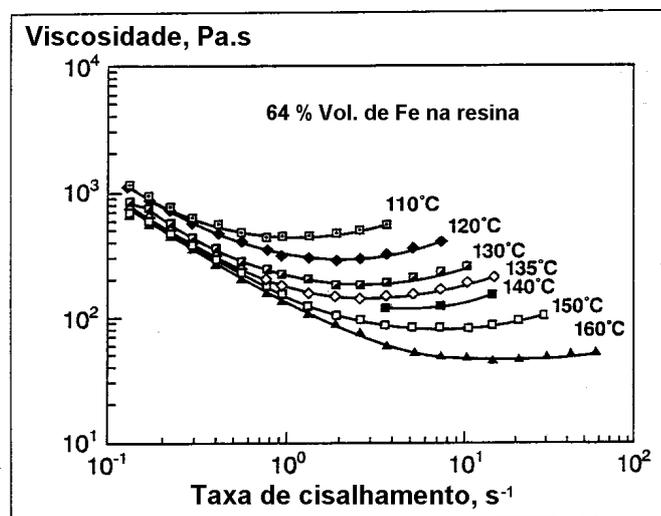


Figura 16 – Variação da viscosidade em função da taxa de cisalhamento (German e Bose, 1997)

## 2.5 – Técnicas de remoção de ligante

### 2.5.1 – Remoção térmica

Quando o ligante é aquecido, ele amolece e fica incapaz de resistir à ação gravitacional ou a pressão de vapor interna. No entanto, quando há presença de poros interconectados, forças capilares surgem entre as partículas quando o ligante é fundido, impedindo, desse modo, a deformação do corpo. Por isso, a remoção progressiva dos componentes de ligante é desejável, pois, inicialmente, canais de poros abertos são criados para facilitar a remoção posterior do ligante remanescente. Assim, o uso de sistema multicomponente de ligante é vantajoso, uma vez que possibilita a remoção de um dos componentes, o de menor estabilidade, no estágio inicial, enquanto o outro, que mantém a estrutura do corpo, permanece para manter as partículas unidas (German e Bose, 1997).

A remoção térmica envolve o fluxo de fluido através dos poros como um líquido ou um gás. No início da remoção, são formados pequenos poros dentro do corpo devido à decomposição do ligante de baixo peso molecular. Como os poros são pequenos, a taxa de fluxo do ligante fundido para a superfície é lenta. Portanto, a taxa de aquecimento deve ser muito lenta de modo a permitir a difusão do ligante do interior para a superfície da peça, permitindo, assim, uma abertura gradativa de poros. Um rápido aquecimento é catastrófico, visto que o ligante funde completamente antes de dar início a sua degradação e, conseqüentemente, o corpo pode vir a sucumbir ao seu próprio peso devido à ausência da força capilar. Com o aumento de temperatura, os componentes de ligante são forçados em direção à superfície pela pressão interna do gás. Assim, ilhas discretas de pó-ligante são formadas devido à capilaridade (Cima et al, 1989). No estágio final de remoção, os componentes remanescentes são aprisionados nos pontos de contato entre as partículas do pó, formando estruturas pendulares, que os mantêm para preservar a forma do corpo (Hwang e Tsou, 1992).

A remoção de ligante pela degradação térmica envolve três mecanismos: evaporação, pirólise e degradação oxidativa, que podem ocorrer individual ou concomitantemente (Wright et al, 1989, Evans, 1990 e Mutsuddy e Ford, 1995). Os componentes de ligante de baixo peso molecular são removidos por evaporação a partir da superfície da peça, sem a ocorrência da pirólise ou da degradação oxidativa (Wright et al, 1989 e Liu e Tseng, 1999), enquanto que os componentes de alto peso molecular são termicamente degradados.

A degradação térmica por pirólise causa despolimerização aleatória ou quebra de moléculas, que acontece uniformemente através de todo volume da fase de polímeros. A remoção por pirólise é controlada pela taxa de evaporação na superfície e pela difusão dos produtos degradados na direção à superfície da peça (Wright et al, 1989).

Quando o oxigênio está presente na atmosfera durante a remoção térmica, ocorre a degradação oxidativa dos polímeros, além da pirólise. A degradação oxidativa acontece a partir da superfície para o interior da peça, e a taxa de remoção é controlada pela difusão de oxigênio para o ligante ou pela difusão dos produtos de degradação para a superfície e sua evaporação (Woodthorpe et al, 1989 e Wright e Evans, 1991b). Assim, a reação oxidativa acontece pela remoção do material orgânico da superfície para o interior da peça, enquanto a pirólise prossegue através de todo o corpo. A degradação oxidativa é um processo de baixa energia de ativação (Wright et al, 1989) e é mais importante que a pirólise, visto que esta exige baixas taxas de aquecimento ou longo tempo de permanência em uma dada temperatura.

Defeito devido à ebulição do ligante fundido dentro da peça moldada por injeção é considerado como o maior problema na remoção térmica de ligante (Trunec e Cihlar, 2002). Se a concentração local dos componentes voláteis exceder o valor de concentração crítica para uma dada temperatura, esses componentes entram em ebulição, isto é, ocorre a evolução espontânea dos gases e a formação de bolhas no interior da peça (Calvert e Cima, 1990). É atingida a concentração crítica do componente quando a pressão de vapor do mesmo excede a pressão ambiente.

Vários autores têm desenvolvido modelos para simular a remoção de ligante, levando em consideração vários processos de transporte de massa que acontece na estrutura porosa da cerâmica moldada durante a remoção térmica. Em geral, o transporte de gases acontece por difusão, na fase gasosa ou líquida, ou pela migração por capilaridade ou pela combinação de ambos (Liu e Tseng, 1999). German (1987) considerou que a remoção térmica ocorre por três mecanismos: controle difusional, controle de permeabilidade e fluido capilar. Foi também proposto um modelo teórico que prevê o tempo de remoção térmica. Segundo esse modelo, o tempo de remoção de ligante é diretamente proporcional ao quadrado da seção da peça. Esse modelo não considera critério para formação de defeitos. Calvert e Cima (1990) apresentaram um modelo teórico que permite prever a temperatura na qual formam-se bolhas no interior do corpo. Porém, esse modelo é válido só para difusão no estado estacionário, que acontece particularmente em peças de pequena espessura e em baixas temperaturas. Barone e Ulicny (1990) apresentaram um modelo que calcula a pressão hidráulica provocada pela expansão térmica do ligante durante o estágio inicial da termólise. Posteriormente, Stangle e Aksay (1990) desenvolveram modelo que leva em consideração a

transferência simultânea de momento, calor e massa no meio poroso desordenado. Esse modelo prevê tensões internas geradas durante a remoção do líquido através do corpo.

Muitos dos estudos acima consideram o fenômeno de transporte de massa para um único ligante na mistura, que não corresponde à situação prática. Angermann e Van der Biest (1993), analisando a cinética de remoção de sistema de ligante multicomponente, concluíram que a difusão de componentes voláteis na fase polimérica é o fator limitante. Posteriormente, Matar et al (1995) também mostraram que a maior obstrução para transporte de massa é a difusão dos produtos de degradação na solução da fase orgânica. Matar et al (1993), modificando o modelo experimentalmente verificado para acomodar os vários efeitos de desenvolvimento de porosidade quando procede a degradação térmica, desenvolveram uma equação que prevê a taxa de aquecimento crítico e temperatura na qual ocorre a ebulição do ligante na peça moldada. Em 1994, Angermann e Van der Biest verificaram que a interação física entre os componentes de baixo peso molecular com o polímero básico é o responsável pelo retardamento da remoção do ligante.

Cima et al (1989), mostraram no seu trabalho que a distribuição de ligante, devido a força capilar, durante a remoção de componentes voláteis leva ao aparecimento de uma interface líquido-vapor. Isso reduz o caminho de difusão desses componentes, reduzindo, desse modo, grandemente a velocidade de transporte dos componentes voláteis na direção à superfície, onde são evaporados. Recentemente, Trunec e Chihlar (2002), usando leito de pó de carvão ativado, mostraram que o uso de altas taxas de remoção resulta na distribuição não uniforme de ligante na peça, que por sua vez leva à formação de defeitos.

### 2.5.2 – Remoção por solvente

O processo de remoção em solvente foi introduzido nas indústrias de moldagem de pós por injeção durante a década de 80 (Lin e Hwang, 1998). Remoção química é uma das rotas mais rápidas de remoção de ligante e proporciona uma boa retenção de forma. Essa técnica consiste na imersão da peça injetada em um líquido, que dissolve apenas um dos componentes do sistema de ligante. O líquido pode ser água ou algum tipo de solvente orgânico, dependendo do sistema de ligante usado. Os componentes remanescentes são, então, removidos na etapa subsequente por tratamento térmico (German e Bose, 1997).

Estudo realizado indicou que o processo de remoção por solvente consiste de quatro etapas (Lin e German, 1989). Primeiro, as moléculas do solvente penetram dentro do ligante, produzindo gel. Quando a interação solvente-ligante é forte o bastante, o gel gradualmente desintegra, formando

uma verdadeira solução (Billmeyer, 1984). A solução então difunde em direção à superfície e, finalmente, a solução é removida da superfície. Portanto, nesse processo o que limita a remoção é a difusão da solução solvente-ligante para fora do corpo.

Vários modelos foram desenvolvidos para entender a cinética de remoção química. Um modelo de difusão para prever a remoção de parafina da peça moldada por injeção usando solvente condensado foi proposto por Lin e German (1989). Tsai e Chen (1995) desenvolveram um modelo matemático para prever os efeitos da temperatura e do tipo de solventes na fração de polímero removido. Segundo esse modelo, a taxa de remoção decresce com o aumento do número de carbono do solvente e com a redução da temperatura. A avaliação microestrutural na peça moldada foi realizada usando porosímetro de mercúrio e microscópio eletrônico de varredura (Justino et al, 1997, Lin e Hwang, 1998). Os resultados de Lin e Hwang (1998) confirmaram que a dissolução dos componentes solúveis começa da superfície e avança em direção ao centro da peça. A dissolução desses componentes leva à formação de canais de poros interconectados, que serão utilizados para o escape de gases decompostos durante a remoção térmica subsequente.

O processo de remoção por solvente reduz bastante o ciclo de remoção, porém, se esse processo não for adequadamente executado pode resultar em trincas, distorção ou empenamento (Lin e German, 1989 e Tsai e Chen, 1995). Lin e Hwang (1998) desenvolveram método para medir a variação dimensional “in situ” de peças moldadas por injeção durante a remoção química. Eles atribuíram a expansão das peças à interação entre o solvente e o ligante, especialmente os componentes insolúveis.

Wiech, Jr. (1980) patenteou um sistema de ligante aplicável à moldagem por injeção que pode usar água para remover polietileno-glicol, polipropano-glicol ou álcool polivinílico e cloreto de metileno ou dioctil-fitalato para dissolver o poliestireno. Essa técnica de remoção requer um pré-aquecimento da peça antes de introduzir o solvente na forma de vapor. Isso exige um equipamento especial e um longo tempo de remoção, que tornam a patente de Wiech impraticável.

Os solventes orgânicos geralmente são tóxicos e muito reativos, devendo-se tomar muita precaução no seu manuseio. São eles, hexano, heptano, octano, tetracloreto de carbono, acetona, etc. Esses produtos podem ser evitados pelo uso de ligantes hidrossolúveis. Yang et al (1999) desenvolveram um sistema de ligante onde a remoção é feita simplesmente pela imersão da peça moldada em água na temperatura ambiente, para remover primeiro o componente solúvel em água. De acordo com a invenção, o álcool polivinílico parcialmente hidrolisado é empregado como componente solúvel em água. Álcool polivinílico é um polímero completamente seguro e manipulável. Quando dissolvido na água, ele é completamente degradável, e não causa nenhum dano ao meio ambiente. Os ligantes solúveis em água são: álcool polivinílico (Youseffi e Menzies,

1997, Wiech, 1980 e Yang et al, 1999) e polietileno-glicol (Yang et al, 1989, Menke et al, 1992 e Shivashankar e German, 1999).

Para a formulação de misturas para injeção, esses ligantes são usados, geralmente, junto com outros polímeros termoplásticos. Após a remoção em água, os componentes remanescentes (polímeros termoplásticos) são removidos no início do ciclo de sinterização.

### 2.5.3 – Remoção por ação capilar

Essa técnica oferece algumas vantagens, como: proporcionar uniformidade térmica na peça, rápida remoção e boa retenção de forma (German e Bose, 1997).

A remoção por ação capilar consiste em remover o ligante de baixo peso molecular da peça injetada com auxílio de um pó fino (denominado pó capilar) ou de um substrato poroso. A peça recoberta com pó capilar ou sob um substrato poroso é então aquecida lentamente até fundir o ligante. O ligante fundido é atraído pela força capilar, devido aos poros do pó capilar ou do substrato. É preciso remover mais de 40% do ligante, nessa etapa, para evitar a formação de trincas na etapa subsequente. Por outro lado, acima de 85%, a peça não resiste ao manuseio. Após remover o ligante, a peça é removida do pó ou do substrato e, em seguida, submetida ao processo de sinterização. Esse método é recomendado para extrair o componente do ligante de baixo peso molecular e de alta energia superficial.

A eficiência da ação capilar decresce com o tempo em consequência da saturação do ligante na vizinhança do pó capilar. Conseqüentemente, uma remoção total do ligante de baixo peso molecular em uma temperatura relativamente baixa não é possível (Wei et al, 1991). A temperatura de remoção eventualmente poderia ser elevada até a temperatura de decomposição do componente de baixo peso molecular para vaporizar e removê-lo completamente. No entanto, quando o ligante se decompõe e vaporiza, o pó capilar impede, mais do que assiste, na remoção (Wei et al, 1991). Zhang e German (1990) confirmaram que a remoção capilar é mais eficaz para temperaturas menores, entre as temperaturas de fusão do ligante de baixo peso molecular e do polímero dorsal.

German (1987) desenvolveu um modelo teórico que prevê o tempo de remoção total de ligante por ação capilar, dada por:

$$t = \frac{4,5(1 - \varepsilon_i)^2 \eta e^2 d_c}{\varepsilon_i^3 \gamma d_i (d_i - d_c)} \quad (10)$$

$d_c$  e  $d_i$  são diâmetros do pó capilar e do pó injetado, respectivamente,  $\varepsilon_i$  é a porosidade do injetado,  $\eta$  é a viscosidade do fluido e  $\gamma$  é a energia superficial da interface líquido-vapor. Assim, a equação (10) diz que a remoção por ação capilar é tão rápida quanto: maior (i) a diferença no tamanho de partículas entre o pó da peça moldada e do capilar; (ii) a porosidade do moldado e (iii) a energia superficial do fluido ou menor (i) a espessura da peça e (ii) a viscosidade do fluido.

O resultado experimental da pesquisa realizada por Vetter et al (1994a) demonstrou que o tempo de remoção difere muito do valor teórico previsto por German (1987). Posteriormente, Vetter et al (1994b) confirmaram que o tempo total de remoção do ligante previsto teoricamente é menor que o resultado experimental por um fator de 2 a 3 ordens de grandeza. Eles atribuíram isso ao contato não ideal entre a amostra e o pó capilar.

#### 2.5.4 - Remoção catalítica

A remoção catalítica é um híbrido entre a remoção térmica e a remoção por solvente. O mecanismo de remoção depende da permeação do vapor catalítico dentro dos poros e da permeação dos produtos decompostos para fora do corpo. A taxa de despolimerização, geralmente, é o que controla o processo e não a taxa de permeação (German e Bose, 1997).

Há no mercado um material de injeção com o nome comercial Catamold™ (Bloemacher e Weinand, 1997). Esse material é preparado com sistema de ligante à base de poliacetal. Este ligante, na presença de ácido catalítico, despolimeriza a uma temperatura próxima de 110°C, bem abaixo da sua temperatura de amolecimento. Isso significa que, durante a remoção, o polímero passa diretamente do estado sólido para a forma gasosa por meio de uma reação química.

Na despolimerização do poliacetal é formado formaldeído, que é altamente reativo e danoso ao meio ambiente. Industrialmente esse subproduto é incinerado.

#### 2.5.5 - Remoção supercrítica

A remoção supercrítica tem sido demonstrada em nível de laboratório mas não é largamente empregada nas operações comerciais. Esse método é eficaz para remover o componente do ligante de baixo peso molecular. Normalmente, o tempo de processamento tende a ser longo e envolve alto custo de equipamento. A idéia é aquecer e pressurizar a peça com um solvente para uma temperatura e pressão na qual o vapor de solvente torna-se supercrítica. Acima da pressão e

temperatura crítica, o vapor de solvente e o ligante líquido apresentam densidades iguais e são indistinguíveis (líquido e vapor estão em equilíbrio). Em muitas aplicações, a pressão é mantida abaixo de 20 MPa e a temperatura máxima tipicamente é menor que 100°C (German e Bose, 1997). A remoção por fluido supercrítico acontece por dois mecanismos: a solubilização e difusão do ligante orgânico, que controlam a taxa de remoção (Chartier et al, 1995).

Os solventes mais comuns são dióxido de carbono, freon e propano. Outros solventes, como hexano e heptano, também podem ser usados efetivamente. A escolha do solvente é baseada na solubilidade dos componentes de ligante, que varia largamente com o tipo de solvente usado. O dióxido de carbono é o solvente preferido para a remoção supercrítica porque ele torna-se um fluido supercrítico a 31°C e 72,8 atmosferas de pressão (Mutsuddy e Ford, 1995).

### Capítulo 3 - MATERIAIS E MÉTODOS

Os procedimentos experimentais relacionados a este trabalho foram realizados no Laboratório de Materiais (LABMAT) do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Santa Catarina. As análises de Espectroscopia de Infravermelho e Análise Térmica foram realizadas na Central de Análises e no Laboratório de Polímeros, respectivamente, ambos do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina. As análises de Granulometria foram realizadas junto ao Centro de Tecnologia em Cerâmica, situado em Criciúma/SC.

Neste capítulo são apresentados os procedimentos realizados para caracterização das matérias-primas, elaboração das formulações e preparação das misturas, caracterização reológica dos materiais de injeção, obtenção das peças cerâmicas através de moldagem por injeção, otimização do processo de remoção de ligante e caracterização das amostras sinterizadas.

A Figura 17 apresenta um fluxograma para ter uma visão geral da metodologia experimental adotada neste trabalho.

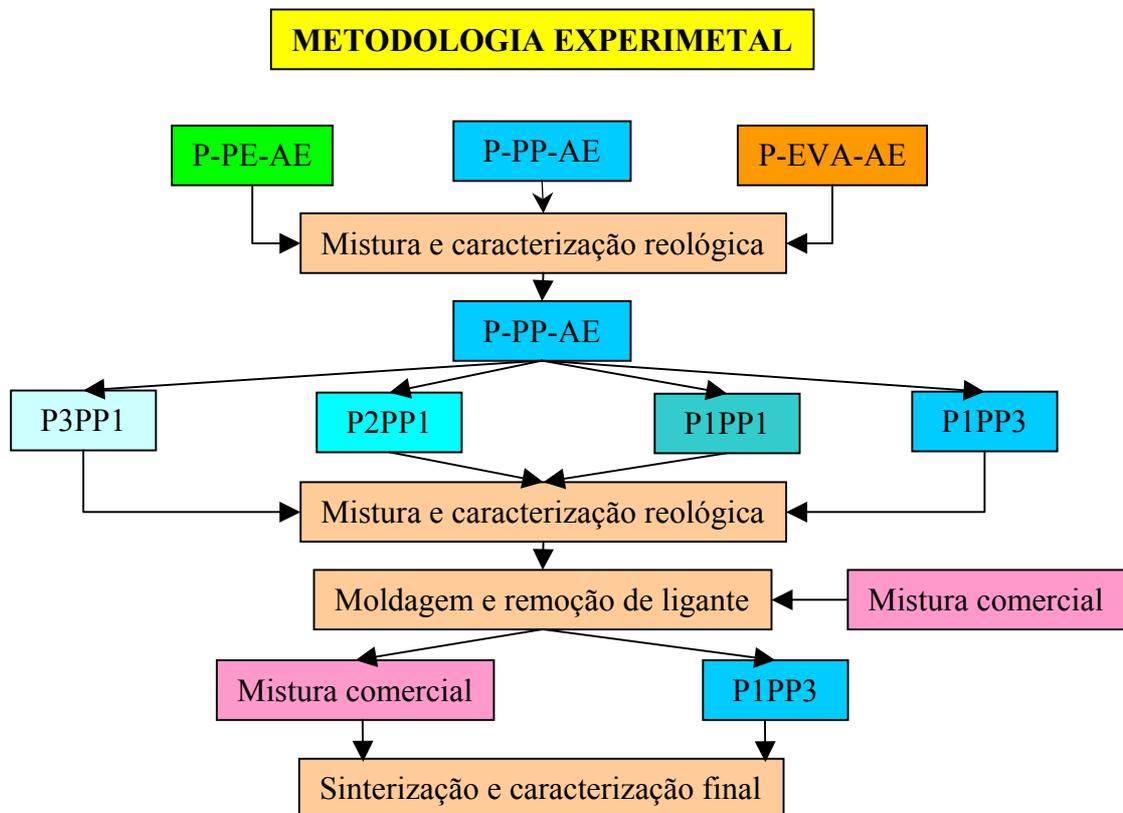


Figura 17 – Fluxograma da metodologia experimental adotada neste trabalho

Inicialmente foram analisadas as propriedades reológicas de três sistemas de ligante: parafina-polietileno-ácido esteárico (P-PE-AE), parafina-polipropileno-ácido esteárico (P-PP-AE) e parafina-etileno-acetato de vinila-ácido esteárico (P-EVA-AE), todos contendo alumina. O teor de parafina foi mantido em 3:1 de proporção parafina/polímero nesses sistemas. Em seguida, foi selecionado o sistema P-PP-AE e, a partir desse, foram preparadas 4 formulações com diferentes teores de parafina e mantendo-se fixo os teores de alumina e de ácido esteárico. As siglas P3PP1, P2PP1, P1PP1 e P1PP3, por exemplo, significa que nessas formulações tem 3:1, 2:1, 1:1 e 1:3 de P/PP em volume, respectivamente. Após a caracterização reológica dessas formulações, as peças foram moldadas e submetidas à remoção do ligante. Dentre essas formulações, foi selecionada a de menor teor de parafina para a sinterização. Também foram confeccionadas algumas peças com a mistura comercial e submetidas à remoção e à sinterização, a fim de comparar suas propriedades com as da alumina A1000. Os detalhes dos procedimentos experimentais estão apresentados no item 3.2.

Paralelamente a esse trabalho, foi realizado um estudo de caso, empregando a remoção por ação capilar em peças de machos cerâmicos cedidas pela Interceramic - uma empresa paulista. Esse estudo objetivou avaliar mais uma técnica de remoção, uma vez que essa técnica reduz drasticamente o tempo de remoção quando empregado em peças confeccionadas com pó grosso.

Conforme comentado no capítulo 1, existem duas maneiras para diminuir o tempo na etapa de remoção de ligante: (i) reduzindo a quantidade de ligante na mistura e (ii) escolhendo adequadamente o método de remoção de ligante. Pode-se conseguir a redução da quantidade de ligante na mistura alterando a distribuição de tamanho de partículas do pó cerâmico ou empregando formulações de ligante adequadas para o pó usado. Neste trabalho, optou-se pelo estudo e desenvolvimento de formulação de ligante a fim de aumentar o carregamento de pó cerâmico na mistura. Poder-se-ia, também, utilizar uma mistura de dois ou mais tipos de alumina para alargar a distribuição de tamanho de partículas. No entanto, pó com larga distribuição de tamanho de partículas, apesar de reduzir a quantidade de ligante na mistura, dificulta a remoção do ligante de peças injetadas (Edirisinghe, 1990). Além disso, a alumina usada neste trabalho é barata, facilmente disponível e amplamente utilizada pelas indústrias.

Para a remoção do ligante, decidiu-se pela remoção via solvente seguida de remoção térmica devido ao baixo custo e a facilidade de operação dos equipamentos de remoção.

### 3.1 – Materiais usados

Neste trabalho foram utilizados basicamente 4 tipos de matérias-primas:

- pó cerâmico;
- polímeros;
- parafina e
- ácido esteárico.

Como pó cerâmico utilizou-se a alumina A1000, com densidade teórica de  $3984 \text{ kg.m}^{-3}$ , grau SG fornecido pela Alcoa América Latina. A composição química do pó, segundo o fabricante, é apresentada na Tabela 2.

Tabela 2 – Composição química da alumina A1000SG

Componentes	(% em massa)
$\text{Al}_2\text{O}_3$	99,83
$\text{Na}_2\text{O}$	0,06
$\text{CaO}$	0,04
$\text{MgO}$	0,03
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,02

Quanto aos polímeros, foram utilizados:

- polipropileno atático (PP) da OPP Petroquímica S.A.;
- polietileno de alta densidade (PE) da Politeño Indústria e Comércio S.A. e
- copolímero etileno-acetato de vinila (EVA), grau ELVAX250, da Politeño Indústria e Comércio S.A.

A parafina (P) grau Gewax 145P da Gequímica Produtos Químicos Ltda foi usada como ligante de baixo peso molecular, e o ácido esteárico (AE), grau P.A. da Vetec, como aditivo (surfactante).

A estrutura molecular dos componentes do ligante orgânico utilizados neste trabalho é apresentada na Figura 18.

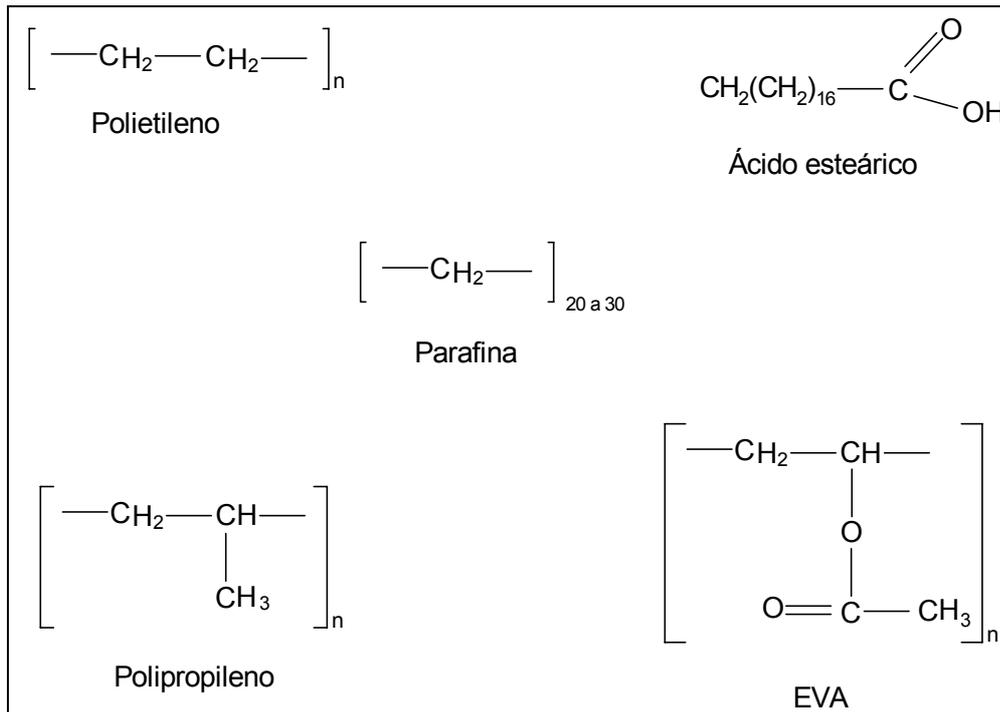


Figura 18 - Estrutura molecular dos polímeros (ligantes) usados neste trabalho

## 3.2 – Metodologia experimental

### 3.2.1 – Caracterização das matérias-primas

#### a) Análise granulométrica do pó cerâmico

Usou-se um granulômetro a laser (Cilas 1064L) para determinar a distribuição e o tamanho médio das partículas do pó de alumina. O pó de alumina de uma mistura comercial foi caracterizado após a remoção do ligante a 700°C por um período de 2 h.

A morfologia foi analisada por um microscópio eletrônico de varredura (MEV) da Philips, modelo XL 30.

#### b) Determinação de densidade das matérias-primas

A densidade tanto dos polímeros como do pó de alumina foi determinada por meio de um picnômetro a gás Multi-Pycnometer da QuantaChrome, modelo MVP-4DC.

#### c) Análise térmica

A temperatura de fusão dos polímeros foi determinada com o sistema de Calorimetria Diferencial de Varredura (CDV) da Shimadzu modelo DSC 50.

A perda de massa por degradação oxidativa das peças injetadas após submeter à remoção química foi monitorada com um analisador termogravimétrico (ATG) da Shimadzu modelo TGA 50. Em ambos os ensaios usou-se taxa de aquecimento de 5°C/min e um fluxo de ar sintético a 40 cm<sup>3</sup>/min até a temperatura de 600°C.

#### d) Espectroscopia de infravermelho

Utilizou-se um espectrômetro de infravermelho da Perkin-Elmer, modelo 16PC, a fim de verificar a influência do processo de mistura quanto à efetividade da interação do ácido esteárico com a superfície do pó. O espectro de absorção de ligação molecular foi registrado na forma de número de onda. Foi varrida uma faixa de número de ondas de 400 a 4000 cm<sup>-1</sup>. As amostras foram preparadas na forma de filmes finos. Para preparar a mistura alumina-polímeros adicionou-se KBr para ajudar a diluir a concentração da mistura e formar o filme. A mudança de intensidade e o deslocamento do pico de absorção foram usados como um indicativo da mudança do estado de ligação molecular.

### 3.2.2 – Formulação das misturas

#### a) Preparação das misturas

Para misturar o pó cerâmico com os polímeros contou-se com um misturador de duplo rotor tipo sigma do sistema Haake. As temperaturas de mistura das formulações contendo polipropileno

(PP), polietileno (PE) e etileno-acetato de vinila (EVA) foram de 180°C, 160°C e 120°C, respectivamente, na primeira etapa de mistura. Esses elementos foram misturados manualmente e depois colocados no equipamento já aquecido, e misturados por um período de 30 minutos a 80 rpm, por duas vezes, para melhorar a homogeneidade da mistura. A segunda etapa de mistura foi realizada 20°C a menos que a primeira.

#### b) Sistemas de ligante

Um estudo preliminar foi realizado em misturas com três sistemas de ligante, P-PP-AE, P-PE-AE e P-EVA-AE, contendo um sistema em cada mistura. Neste estudo analisou-se a viscosidade em função do ácido esteárico  $\eta(\text{AE})$ , da temperatura  $\eta(\text{T})$  e da carga cerâmica  $\eta(\phi)$ . Uma relação de 3:1 em volume de parafina/polímero foi mantida em todas as misturas. Para as duas primeiras análises foram preparadas misturas com 50% em volume de carga cerâmica. Para verificar a  $\eta(\text{AE})$ , variou-se o ácido esteárico de 1,5% a 6% em volume da mistura, enquanto para a  $\eta(\text{T})$  e a  $\eta(\phi)$  manteve-se o teor de AE em 2%V para os sistemas P-PP-AE e P-PE-AE e 3%V para o sistema P-EVA-AE.

Um sistema de ligante foi selecionado para se fazer um estudo mais sistemático e usado nas etapas subsequentes do processo. A seleção foi baseada em misturas que apresentou menor viscosidade e menor sensibilidade em relação à variação de carga cerâmica.

#### c) Medidas reológicas

As medidas reológicas foram executadas por um reômetro capilar do sistema Haake, modelo Rheomex252p. Usou-se um tubo capilar de 1,5 mm de diâmetro e 60 mm de comprimento. As zonas de temperaturas foram 90-110-120-120°C, para o sistema de EVA, 110-130-160-160°C, para o PE e 90-140-180-180°C, para o PP. A taxa de cisalhamento foi variada de 200 a 2000 s<sup>-1</sup>.

#### d) Material de injeção (Feedstock)

O material de injeção foi preparado a partir do sistema de ligante selecionado (P-PP-AE), porque este apresentou melhores propriedades reológicas para moldagem por injeção. A partir desse

sistema foram preparadas quatro formulações, com proporção de 3:1, 2:1, 1:1 e 1:3 em volume de parafina/polipropileno. Em todas as formulações a carga cerâmica e o ácido esteárico foram mantidos em 60% e 2,4% em volume de mistura, o que correspondem a aproximadamente 86,9% e 0,8% em massa, respectivamente. Segundo Zhang et al (1989b) esse nível de carregamento sólido proporciona um comportamento de fluxo apropriado para a moldagem. Também, esses autores mostraram que a fração de volume de pó cerâmico é um parâmetro crítico para a moldabilidade de alumina, cujas características geométricas são similares a A1000. Os detalhes das composições dessas formulações encontram-se na Tabela 3.

Tabela 3 - Composição em % volume do material de injeção

Formulação	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P	PP	AE
P3PP1	60,0	28,2	9,4	2,4
P2PP1	60,0	25,1	12,5	2,4
P1PP1	60,0	18,8	18,8	2,4
P1PP3	60,0	9,4	28,2	2,4

Fez-se um estudo mais sistemático nessas misturas, conforme comentado no item 3.2.2b, para verificar a influência da parafina na viscosidade. Para isso, determinou-se a viscosidade em função da taxa de cisalhamento  $\eta(\dot{\gamma})$  e da temperatura  $\eta(T)$ , índice de comportamento de fluxo ( $n$ ) e fluidez ( $1/\eta$ ).

### 3.2.3 – Moldagem das peças

Conforme o escopo deste trabalho, as peças cerâmicas foram obtidas via moldagem por injeção. Além das misturas do sistema P-PP-AE, outras peças foram preparadas utilizando-se uma mistura comercial à base de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PE e P, cedida por uma empresa americana – a Parmatech. Escolheu-se essa mistura a fim de comparar a remoção de ligante, bem como as propriedades físicas e mecânicas das peças sinterizadas com as peças usadas neste trabalho, pois é muito usada industrialmente, principalmente, pelos norte-americanos.

### a) Equipamento de injeção usado

Para a moldagem das misturas contou-se com uma máquina injetora da Arburg modelo 320S. Usou-se um fuso de 25 mm de diâmetro com tratamento superficial.

### b) Tipo do molde utilizado

As peças cerâmicas foram obtidas utilizando-se um molde tipo escalonado, com 3,7 mm de espessura e 146 mm de comprimento, mostrada na Figura 19. Esse tipo de molde permitiu melhor avaliação quanto à moldabilidade das misturas.

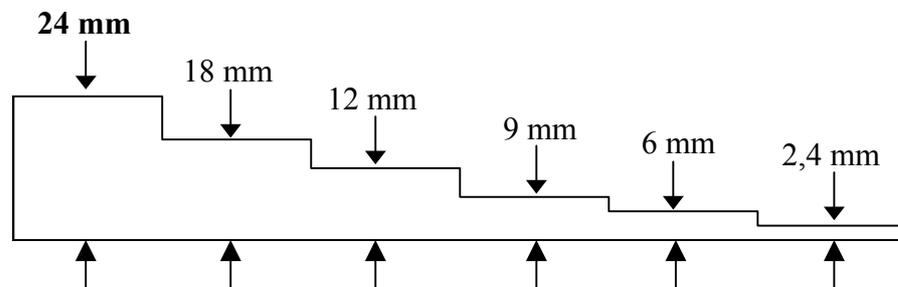


Figura 19 – Desenho do projeto de molde utilizado neste trabalho

### c) Ajuste dos parâmetros de injeção

A temperatura e a pressão de injeção para cada formulação foram ajustadas da seguinte maneira: eleva-se a temperatura até muito acima do ponto de amolecimento, porém abaixo da temperatura na qual há formação de bolhas; a pressão é inicialmente elevada até que ocorre o preenchimento completo da cavidade do molde, e em seguida, ajustada para 20-30% acima desse valor.

Para as misturas de formulação 3:1 de parafina/polipropileno, além da pressão e da temperatura, também se variou a velocidade de injeção para verificar a moldabilidade dessas misturas.

### 3.2.4 – Remoção do ligante

As peças injetadas foram submetidas ao processo químico seguido de térmico para a remoção do ligante. Diversos ciclos de remoção foram executados a fim de determinar a taxa máxima de aquecimento para reduzir o tempo de remoção sem causar defeitos macroscópicos nas peças nessa etapa.

#### a) Remoção em solvente

Usou-se hexano como solvente na remoção química para retirar a parafina e o ácido esteárico da peça injetada. A remoção procedeu-se em uma cuba de aço inox com tampa superior contendo uma pequena janela de vidro. A cuba é apoiada sobre um suporte com reservatório de água, conforme mostra a Figura 20, cujo aquecimento é feito por meio de resistências elétricas tubulares.



Figura 20 –Equipamento de remoção de ligante por solvente

Variou-se a taxa de aquecimento de  $0,05^{\circ}\text{C}/\text{min}$  até  $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$  para determinar a taxa máxima de aquecimento para cada formulação. Os componentes do ligante solúveis no hexano foram removidos a  $60^{\circ}\text{C}$  por um período de 4 h. Verificou-se também o comportamento da perda de massa por dissolução ao longo do tempo.

## b) Remoção térmica

Os tratamentos térmicos para remover o ligante remanescente das peças foram executados em um forno resistivo da marca Nannetti, contendo seis pequenas câmaras independentes de aquecimento. A remoção térmica foi realizada em ar estático. Esse forno permite controlar a taxa de aquecimento com resolução de até  $0,01^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

Dentre os diversos ciclos térmicos utilizados, os seguintes ciclos foram os mais apropriados para cada formulação:

- Ciclo 1: taxa de aquecimento de  $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$  entre  $230^{\circ}\text{C}$  e  $400^{\circ}\text{C}$ ;
- Ciclo 2: taxas de aquecimento de  $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$  entre  $230^{\circ}\text{C}$  e  $300^{\circ}\text{C}$  e  $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$  entre  $300^{\circ}\text{C}$  e  $400^{\circ}\text{C}$ ;
- Ciclo 3: taxas de aquecimento de  $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$  entre  $230^{\circ}\text{C}$  e  $320^{\circ}\text{C}$  e  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  entre  $320^{\circ}\text{C}$  e  $450^{\circ}\text{C}$ ;
- Ciclo 4: taxa de aquecimento de  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  entre  $230^{\circ}\text{C}$  e  $380^{\circ}\text{C}$ ;
- Ciclo 5: taxa de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  desde a temperatura ambiente até a pré-sinterização.

A taxa de aquecimento para as demais faixas de temperaturas foi de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Esses ciclos foram traçados com base nas curvas de ATG apresentada na Figura 35. Todas as peças foram pré-sinterizadas a  $1200^{\circ}\text{C}$  nesse forno.

## c) Estudo de caso: Remoção por ação capilar

Anel de macho cerâmico, mostrado na Figura 46, foi usado para fazer a remoção de ligante por ação capilar seguida de térmica. Essas peças possuíam as seguintes dimensões: 10 mm de espessura e 60 mm de diâmetro, sendo compostas de pós cerâmicos (alumina e sílica) mais ligante (parafina e EVA). Esses pós tinham um tamanho médio de partícula de  $20,6\ \mu\text{m}$ . Usou-se a alumina A1000SG para o pó capilar.

A perda de massa do ligante por ação capilar foi investigada para um intervalo de temperatura de 90 a  $170^{\circ}\text{C}$ . As peças foram mantidas nessas temperaturas por 3 h.

Os resultados e discussão desse estudo estão apresentados no apêndice deste trabalho.

### 3.2.5 - Análise dos defeitos de injeção e de remoção

Os defeitos superficiais surgidos durante a injeção e a remoção térmica foram observados visualmente no primeiro momento e, com maior detalhe através de um estereoscópio, da marca Olympus, modelo DP11. Os defeitos surgidos durante a remoção no solvente foram observados apenas macroscopicamente.

Os defeitos internos foram observados com aumento de 10 a 20 vezes após a pré-sinterização das peças injetadas. As amostras foram preparadas efetuando-se vários cortes transversais nos dois degraus mais largos das peças, que eram mais vulneráveis a defeitos.

### 3.2.6 – Sinterização das amostras

Apenas as peças injetadas com a formulação P1PP3, a de menor teor de parafina, e as da mistura comercial foram sinterizadas.

A sinterização ocorreu em um forno resistivo convencional da marca Termolab em ar estático. Usou-se uma taxa de aquecimento de 10°C/min de temperatura ambiente até 1200°C e 5°C/min de 1200°C até 1600°C. As amostras foram mantidas nesta temperatura por 1 hora.

### 3.2.7 – Caracterização das amostras sinterizadas

#### a) Determinação da retração linear e da densidade

Para medir a dilatação térmica, foram confeccionadas dez amostras a partir das peças injetadas com 50 mm de comprimento. As amostras foram medidas antes e após a sinterização com auxílio de um paquímetro com 0,02 mm de resolução.

A densidade das peças sinterizadas foi determinada pelo método de Arquimedes (imersão na água). Para isso, foram utilizadas cinco amostras, efetuando-se três medidas em cada amostra.

### b) Determinação da resistência à flexão

A resistência à flexão das amostras de aluminas sinterizadas foi determinada pelo método de flexão a três pontos. Para isso, contou-se com um equipamento de ensaio mecânico universal da Instron, modelo 4444, dotado com uma cela de 20 mm de distância entre os pontos de apoio. Usou-se um deslocamento vertical de carga de  $0,5 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ .

Foram preparados dezoito corpos de prova com dimensões aproximadas de  $3 \times 5 \times 30 \text{ mm}$ , cortados com um disco diamantado de 102 mm de diâmetro e 0,3 mm de espessura. As superfícies e os cantos desses corpos de prova foram aparados com uma lixa 1200 para remover os cantos vivos e algumas imperfeições superficiais gerados durante o corte.

Foi utilizado o método de Weibull (Richerson, 1992) para se analisar estatisticamente os valores de resistências obtidos. Assim, a equação:

$$(1 - P)^{-1} = \exp(\sigma/\sigma_0)^m \quad (11)$$

foi usada para essa análise, onde  $P$  é a probabilidade de falha em uma dada tensão  $\sigma$ ,  $\sigma_0$  é o parâmetro de normalização (selecionado como tensão característica na qual a probabilidade de falha é 0,632) e “ $m$ ” é definido como o módulo de Weibull, que é a estimativa da confiabilidade do corpo de prova.

### c) Análise em MEV

A microestrutura e as superfícies de fraturas dos corpos de prova das aluminas sinterizadas foram analisadas em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) da Philips, modelo XL30.

Para revelar a microestrutura, as amostras foram cortadas e lixadas inicialmente com lixas 300, 600 e 1200 e, em seguida, polidas com pasta de diamante de 6, 3, 1 e  $0,3 \mu\text{m}$  por um período de 10, 20, 30 e 30 minutos, respectivamente. Os contornos dos grãos foram revelados submetendo-se as amostras ao tratamento térmico em um forno convencional a  $1450^\circ\text{C}$  por 15 minutos.

A porosidade e o tamanho médio dos grãos das amostras foram medidos por um programa de análise de imagens (AnalySIS Pro versão 2.11). Para isso, foram analisadas seis micrografias obtidas de duas amostras distintas.

Para a análise de fratura, as barras fraturadas no ensaio de flexão foram recobertas com fina camada de ouro e observadas diretamente no MEV.

## Capítulo 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 – Matérias-primas

As matérias-primas usadas neste trabalho foram selecionadas em função da disponibilidade comercial, do baixo custo, e, principalmente, porque os sistemas de ligante selecionados são muito bons como ligante termoplástico para a maioria dos materiais cerâmicos (Chan e Lin, 1995, Edirisinghe e Evans, 1987a, Edirisinghe e Evans, 1987b e Edirisinghe e Evans, 1989). Esses sistemas de ligante são também muito utilizados em misturas para moldagem por injeção nas indústrias atualmente.

#### 4.1.1 – Caracterização do pó de alumina

O pó de alumina A1000SG tem um tamanho médio de partículas de  $0,54 \mu\text{m}$  e uma estreita distribuição de tamanho de partículas. A mistura comercial, por sua vez, apresentou  $1,48 \mu\text{m}$  de tamanho médio de partículas e uma distribuição de tamanho de partículas ligeiramente maior do que a alumina A1000. As curvas de distribuição granulométrica dessas aluminas estão mostradas à esquerda da Figura 21.

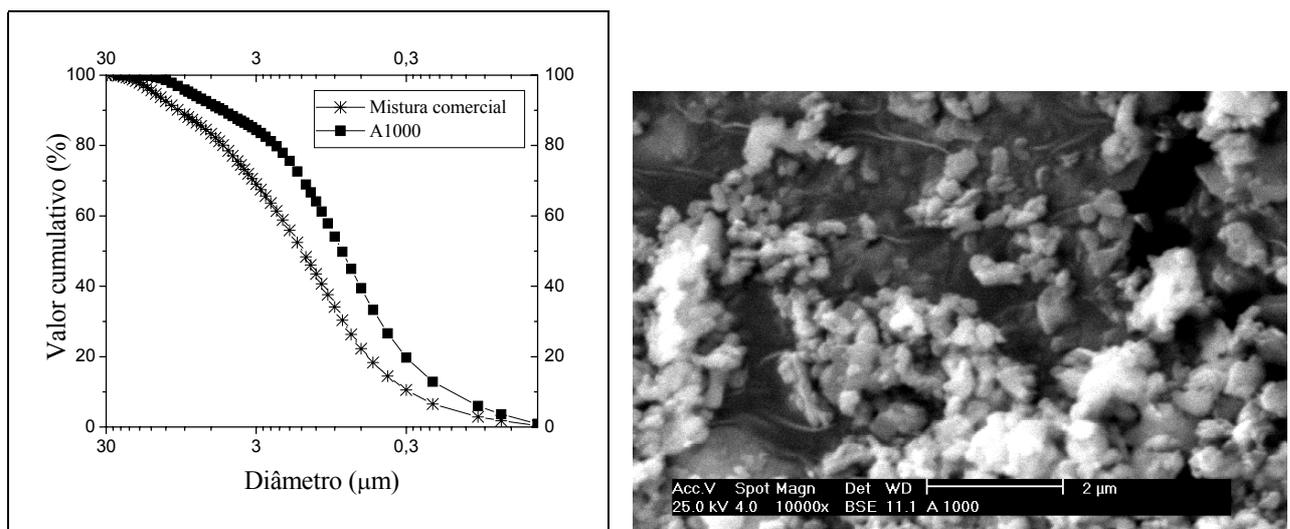


Figura 21 - Distribuição granulométrica da alumina A1000 e da mistura comercial (esquerda) e microscopia eletrônico de varredura do pó de alumina A1000 (direita)

As partículas de pó de alumina A1000 apresentam formas irregulares com presença de alguns aglomerados, conforme apresentada à direita da Figura 21. A imagem dessa micrografia não apresentou boa resolução devido à grande magnitude de ampliação.

#### 4.1.2 - Propriedades físicas dos polímeros utilizados

As curvas de CDV dos polímeros estão apresentadas na Figura 22. A parafina apresenta dois picos endotérmicos de fusão, um a 49,8°C e outro a 64,6°C. Isso indica que a parafina é constituída basicamente por duas classes distintas de distribuição de peso molecular. O EVA possui uma larga faixa de reação endotérmica, indicando que esse copolímero passa por um estado borrachoso antes de se fundir, e também apresentou pouca cristalinidade. O ácido esteárico, por sua vez, apresentou um grande pico endotérmico em torno de 64°C, mostrando maior cristalinidade dentre esses polímeros.

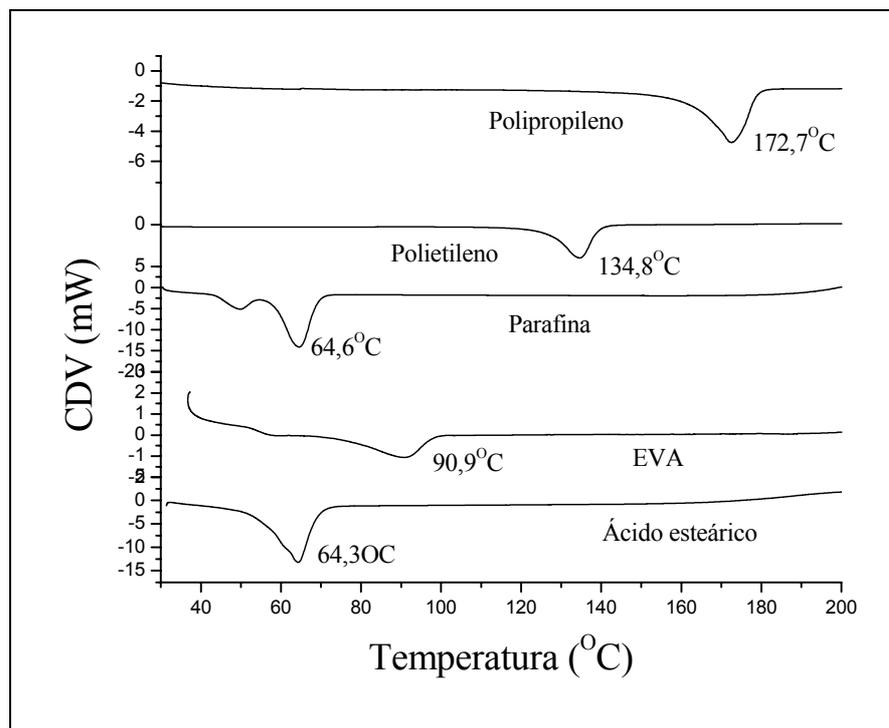


Figura 22 – Curvas de CDV dos polímeros obtidas em ar sintético

A temperatura de fusão e a densidade desses polímeros estão apresentadas na Tabela 4. O ponto de fusão desses polímeros serviu para definir as temperaturas de mistura e de injeção das misturas.

Tabela 4 – Propriedades físicas das matérias-primas

Propriedades	PP	PE	EVA	P	AE
Ponto de fusão (°C)	173	135	91	65	64
Densidade (g.cm <sup>-3</sup> )	0,90	0,94	0,94	0,90	0,94

## 4.2 – Sistemas de ligante

### 4.2.1 – Misturas pó-ligante

A mistura em duas etapas tem algumas vantagens sobre aquela feita em uma única vez por um período maior. Primeiramente, permite aos elementos que ficam aderidos às paredes do equipamento participarem melhor no processo de mistura, uma vez que homogeneização é mais eficiente na região entre os rotores e a parede interna do misturador, onde ocorre maior cisalhamento. Outra vantagem é que na segunda mistura, realizada em uma temperatura menor, há, devido à menor viscosidade da mistura, uma maior força de cisalhamento que resulta na melhor quebra dos aglomerados (Raman et al, 1993) e conseqüentemente maior homogeneidade.

A Figura 23 mostra o torque de mistura do sistema P-PP-AE para a primeira e a segunda mistura, legenda 1 e 2 respectivamente.

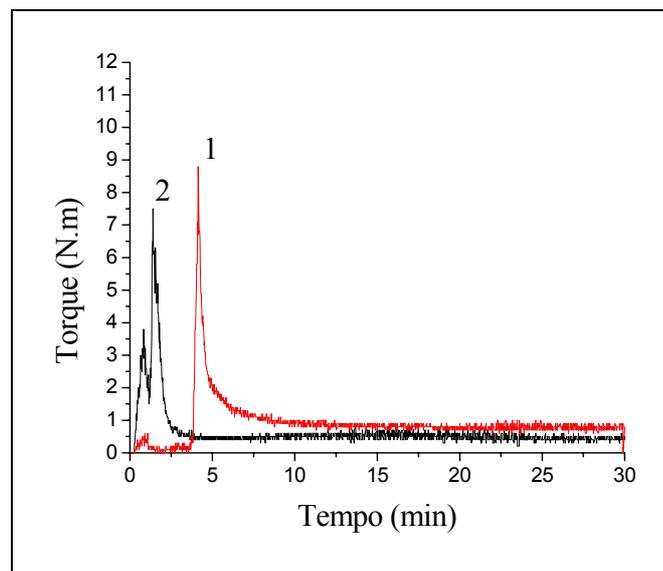


Figura 23 – Torque da primeira (1) e da segunda (2) mistura do sistema P-PP-AE

Após 8-9 minutos da primeira mistura o torque praticamente se estabiliza. A queda no torque ao longo da mistura, apesar de indicar o aumento da homogeneidade (Raman et al, 1993), não é uma garantia de uma boa homogeneização, uma vez que apenas uma parte da massa, próxima a região de cisalhamento, participa da mistura. Por essa razão, o uso desse tipo de misturador requer no mínimo duas etapas de mistura para melhorar a homogeneidade da massa. O torque na segunda mistura se estabiliza mais rapidamente e em menor valor que na primeira, mostrando que a mistura está mais homogeneizada.

As misturas que apresentaram baixa viscosidade, especialmente aquelas com maior teor de ácido esteárico, eram extremamente difíceis de serem misturadas porque logo que começava a fundir quase toda massa pastosa aderida às paredes internas do misturador. Assim, o processo de mistura teve de ser interrompido algumas vezes para soltar a massa e recomeçar a mistura.

Verificou-se que a formação de uma massa pastosa é visivelmente facilitada com a adição de ácido esteárico durante a mistura, especialmente nas formulações que contém o polipropileno. Entretanto, esse efeito foi quase imperceptível nas que contêm o polietileno. Isso parece demonstrar que a forma de interação do ácido esteárico depende do sistema de ligante utilizado na formulação. Esse fenômeno está discutido mais adiante, no item 4.2.3.

#### 4.2.2 – Efeito da seqüência de mistura

Uma suspensão bem estabilizada e de baixa viscosidade é obtida quando o ácido esteárico adsorve na superfície da alumina (Chan e Lin, 1995 e Novak et al, 1997). Assim, a mistura inicial do ácido esteárico com a alumina parece ser importante para garantir a efetiva adsorção. Para verificar isso, preparou-se misturas por duas rotas distintas: mistura simultânea e mistura seqüenciada.

Na mistura simultânea todos os elementos foram pré-misturados manualmente a frio e em seguida adicionados no misturador já aquecido, a 180°C.

Na mistura seqüenciada, misturou-se primeiramente o ácido esteárico com a alumina no misturador a 130°C por 30 minutos. Em seguida, a temperatura do misturador foi aumentada e adicionada, durante o aquecimento, a parafina e o polipropileno simultaneamente; após atingir 180°C, prosseguiu-se a mistura por mais 30 minutos. A primeira etapa dessa rota foi para garantir que o ácido reaja com a alumina, pois pesquisa realizada por Novak et al (1997) mostrou que o ácido esteárico consegue adsorver quimicamente à superfície da alumina somente quando a mistura é realizada em temperaturas acima de 130°C.

Essas misturas foram submetidas ao ensaio de espectroscopia de infravermelho para analisar o tipo de interação entre o ácido esteárico e a alumina. A Figura 24 mostra os espectros de absorção de infravermelho (IV) do ácido esteárico, da alumina e das duas misturas preparadas de diferentes modos.

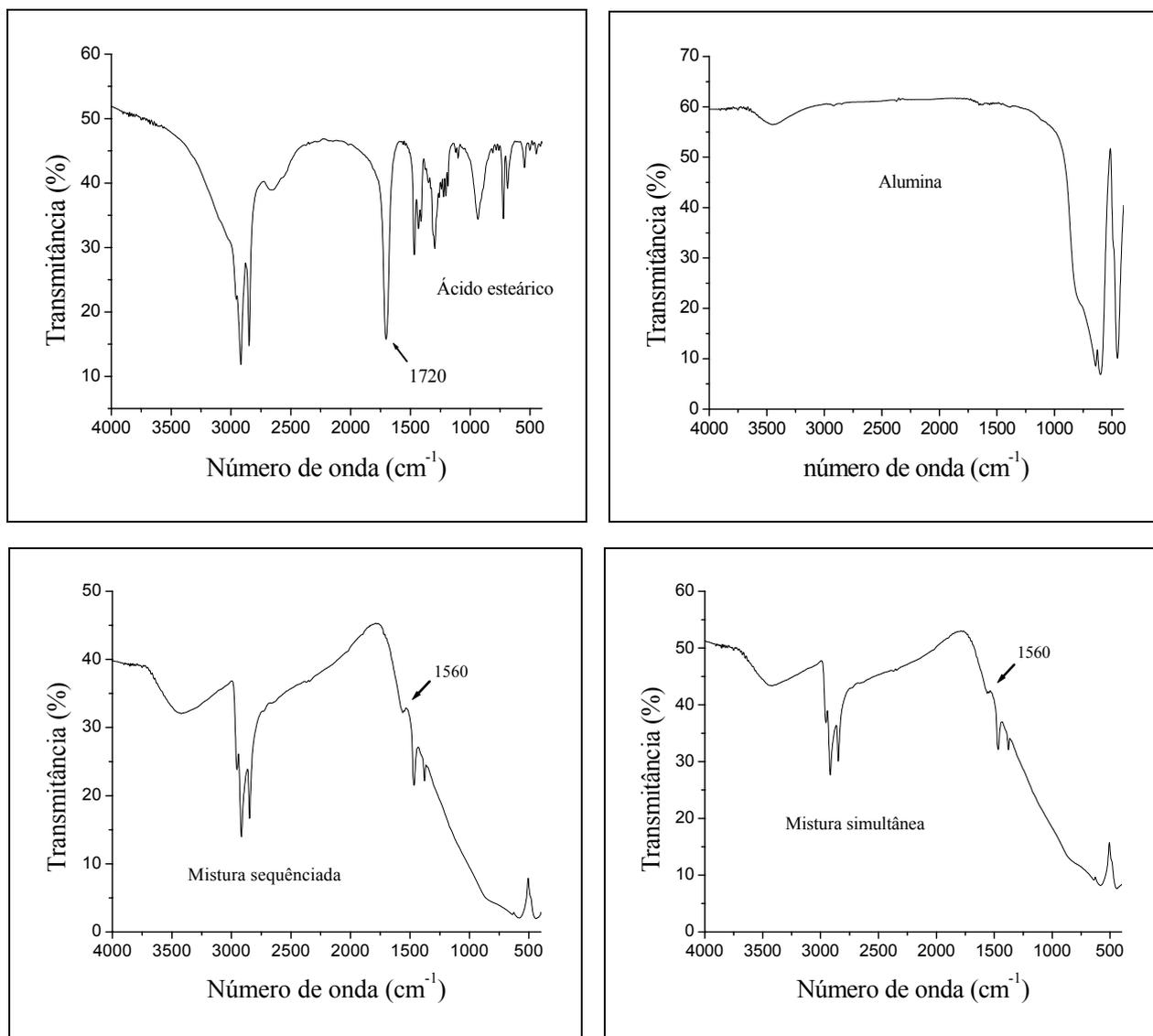


Figura 24 - Espectro de IV do AE, da alumina e das misturas simultânea e seqüenciada

No espectro do ácido esteárico é observado o pico de absorção do carbonil (C=O) em 1720  $\text{cm}^{-1}$  (Howard et al, 1990). Na mistura contendo 2%V de ácido esteárico aparece um pequeno pico em 1560  $\text{cm}^{-1}$ . Este corresponde ao pico de absorção do íon carboxilato ( $\text{COO}^-$ ) (Sun et al, 1988). Duas explicações para tais observações são possíveis. Primeiro, o ácido esteárico preferencialmente adsorve na superfície do pó de alumina e reage com íons de alumínio, formando sal ácido pelo íon

carboxilato (explicação dada por Sun et al, 1988). Segundo, o ácido esteárico preferencialmente adsorve na superfície do pó de alumina pela reação ácido-base (Pugh, 1990), conforme mostra a Figura 25. Uma explicação similar para a formação de um complexo ácido-base no sistema polímero-solvente foi dada por outros autores (Fowker et al, 1984 e Kwei, 1986). Chan e Lin (1995) observaram que o aumento da concentração de ácido esteárico na mistura acarretou um aumento na intensidade relativa do pico de absorção em  $1720\text{ cm}^{-1}$ . Segundo eles, esse aumento é consequência da existência do grupo carbonil no estado não reagido na mistura.

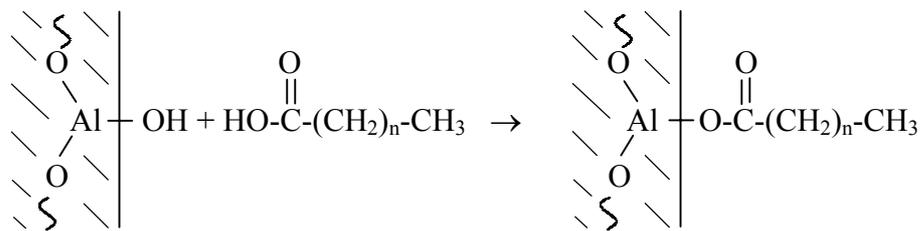


Figura 25 - Reação do ácido esteárico com a superfície da alumina

Os espectros de absorção das duas misturas não apresentaram nenhuma diferença significativa, a menos pela pequena diferença na intensidade do pico de absorção em  $1560\text{ cm}^{-1}$ , na qual, a mistura seqüenciada apresentou esse pico ligeiramente maior que a mistura simultânea. Assim, não se pode fazer nenhuma afirmação segura quanto à eficiência de adsorção do AE na superfície da alumina apenas comparando-se os picos de absorção apresentados por essas misturas. Para eliminar tal dúvida, essas misturas foram submetidas ao ensaio reológico. No entanto, as duas misturas apresentaram um comportamento reológico muito semelhante, conforme mostrada na Figura 26. A seguinte explicação pode ser dada para esse fato. Durante o processo de mistura simultânea, que é realizada a  $180^\circ\text{C}$ , o ácido esteárico preferencialmente adsorve na superfície da alumina devido à sua maior afinidade química com a superfície da mesma do que a P ou PP. Essa maior afinidade química entre esses dois componentes é devida ao caráter polar de ambos. Portanto, para garantir que a superfície da alumina fique recoberta com AE, não há necessidade de misturar esses dois primeiramente. Por isso, todas as misturas foram preparadas de modo simultâneo, isto é, todos os elementos foram pré-misturados manualmente a frio e colocados, em seguida, no misturador aquecido.

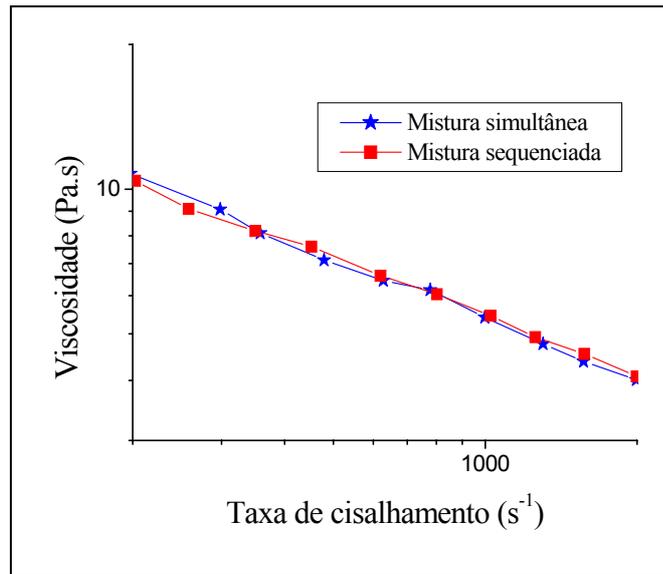


Figura 26 – Comportamento reológico das duas misturas preparadas de modo simultâneo e sequenciado

#### 4.2.3 – Influência do ácido esteárico na viscosidade das misturas

A viscosidade em função da taxa de cisalhamento foi analisada para os três sistemas com 50%V de carga cerâmica e uma relação de 3:1 de parafina/polímero, conforme descrito no item 3.2.2b. As curvas estão apresentadas na Figura 27. Os ensaios foram realizados a 120°C, 160°C e 180°C para as misturas contendo EVA, PE e PP, respectivamente. As siglas P3EVA1AE2, P3EVA1AE3 e P3EVA1AE6, por exemplo, representam as misturas do sistema P-EVA-AE com 2, 3 e 6% em volume de ácido esteárico, nessa ordem.

Todas as misturas apresentaram um comportamento de fluxo pseudoplástico, no entanto a formulação P3PP1AE2 mostrou menor pseudoplasticidade, Figura 27b.

As composições que apresentaram menores viscosidades, principalmente as do sistema P-PP-AE (Figura 27b) foram extremamente difíceis de medir a sua viscosidade porque havia muitas flutuações no fluxo de massa durante o ensaio reológico. Assim, as curvas desses gráficos foram construídas a partir da média de pelo menos cinco medidas. As composições de viscosidade mais elevadas, por sua vez, apresentaram um fluxo mais estacionário e, por isso as curvas de viscosidade em função de taxa de cisalhamento ficaram mais linearizadas.

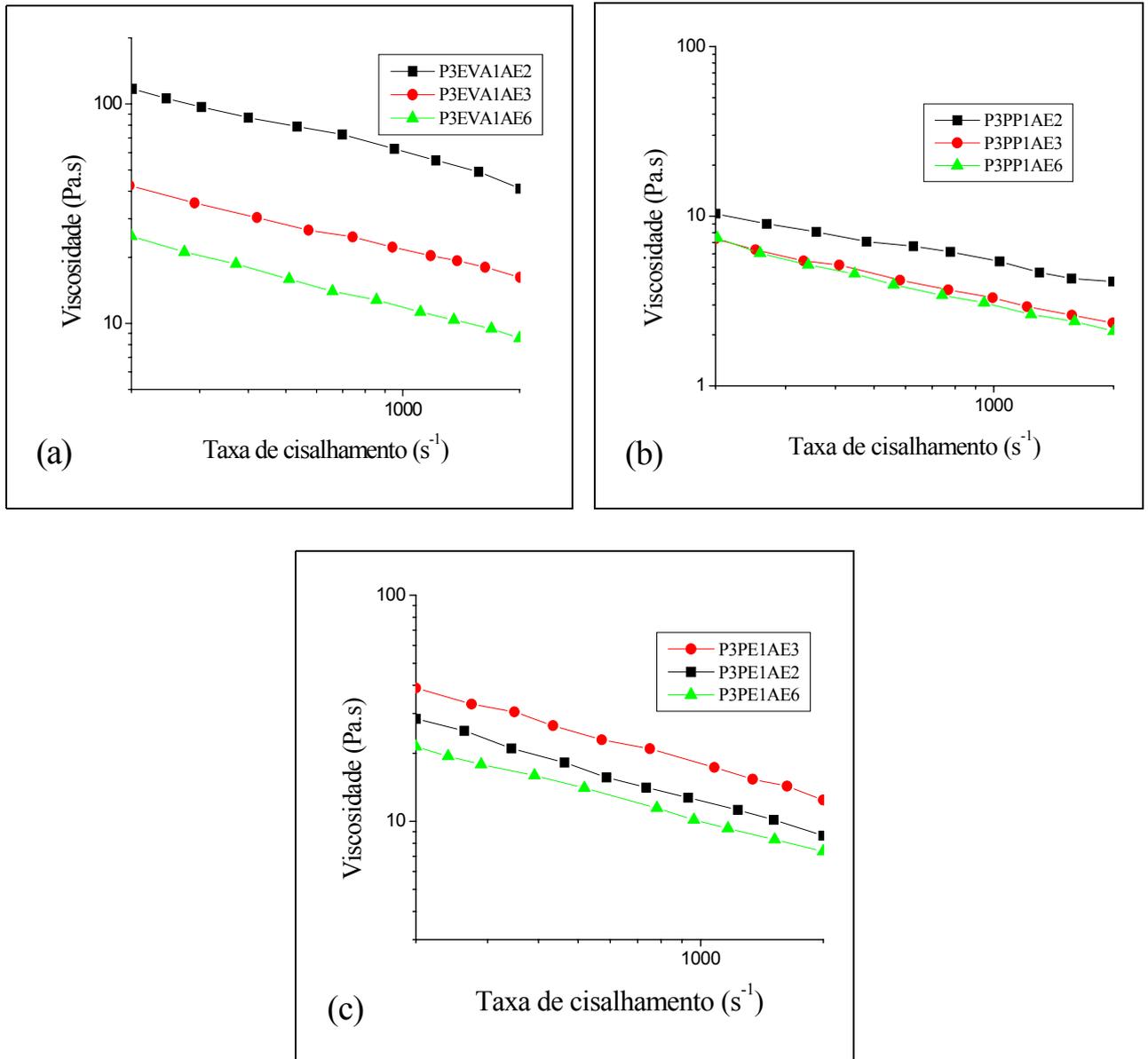


Figura 27 - Viscosidade em função da taxa de cisalhamento dos sistemas de ligante: (a) P-EVA-AE, (b) P-PE-AE e (c) P-PP-AE

Foi verificado que, quando o conteúdo de AE passa de 2% para 3% em volume, ocorreu uma queda na viscosidade da mistura do sistema P-EVA-AE e P-PP-AE de aproximadamente 63% e 39%, respectivamente, e uma elevação de 48% para o P-PE-AE. De 3% para 6%, ocorreu uma queda de aproximadamente 45%, 8% e 44% do sistema P-EVA-AE, P-PP-AE e P-PE-AE, nessa ordem.

Devido ao comportamento anormal da viscosidade apresentado pelo sistema P-PE-AE, foi realizado um estudo mais detalhado, usando um incremento menor de conteúdo de AE, a fim de verificar se esse comportamento é observado para os demais sistemas analisados. O resultado desse

estudo é apresentado na Figura 28. Os gráficos dessa Figura foram construídos a partir das viscosidades obtidas a  $1000 \text{ s}^{-1}$  de taxa de cisalhamento. Para o sistema P-PE-AE não foi possível medir a viscosidade das misturas com menos de 2% de ácido esteárico devido à restrição do equipamento utilizado.

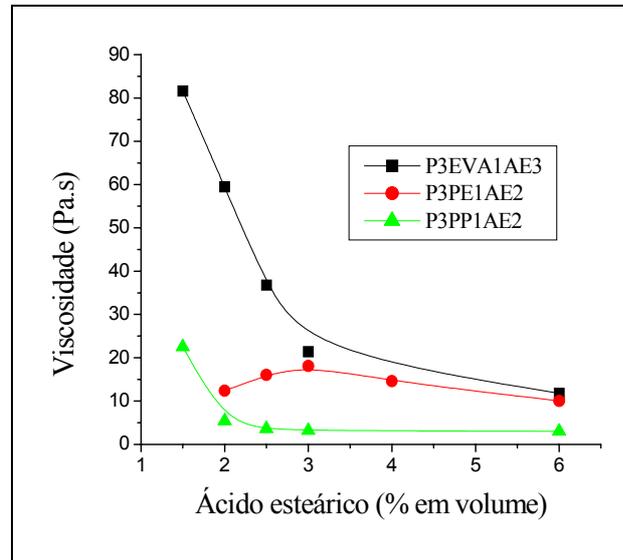


Figura 28 - Viscosidade em função do ácido esteárico para misturas dos três sistemas de ligante

Esse estudo confirmou que apenas a mistura contendo PE apresentou um comportamento anormal, na qual a viscosidade dá um ligeiro aumento em torno de 3%V e tornou a descer com adição continuada de AE.

A partir das curvas desse gráfico verificam-se três comportamentos diferentes. Na mistura do sistema contendo EVA, a viscosidade apresenta uma queda proporcional com a adição de ácido esteárico até em torno de 3%. Acima desse valor, a queda é menos acentuada. As seguintes explicações podem ser sugeridas para esse comportamento. Como o EVA tem uma forte interação com a superfície da alumina, devido ao caráter polar de ambos, o ácido não consegue substituir esse copolímero. Assim, o ácido esteárico funciona como um dos componentes de baixo peso molecular até  $\sim 3\%$  e, acima desse valor deve estar agindo como um lubrificante externo.

No caso do sistema contendo PP, ocorre uma rápida queda, no início da curva, até em torno 2%. Acima desse valor, tem-se praticamente uma estabilização da viscosidade. Nesse sistema, o ácido esteárico substitui a ligação do polipropileno porque o mesmo tem uma fraca interação com a superfície da alumina devido ao seu caráter apolar. Assim, a tendência à estabilização da viscosidade com adição de uma pequena quantidade de AE, indica que a mistura desse sistema atinge a saturação de adsorção, isto é, recobrimento da totalidade da superfície da alumina com AE.

Apesar dessa suposição contradizer a observação feita por Saito et al (1976), que afirmaram que o PP tem maior grau de molhabilidade sobre a superfície da alumina dentre esses três polímeros, ela consegue explicar melhor o comportamento da viscosidade desses dois sistemas de ligante comentado acima. Portanto, em torno de 2% em volume (ou 25:1 em volume de alumina/ácido esteárico) é suficiente para atingir essa saturação nesse sistema.

Com base no comportamento verificado em misturas de outros sistemas, na formulação contendo polietileno, provavelmente pode ser observada, também, uma queda na viscosidade com a adição de AE até ~ 2%. Então, até esse valor, o ácido estaria agindo como um surfactante, substituindo a ligação do PE com a superfície da alumina. Acima desse valor, ocorre um outro fenômeno, possivelmente a formação de fases imiscíveis de AE e PE. Isso explica esse ligeiro aumento da viscosidade até ~ 3%. Com excesso, esse ácido começa funcionar como lubrificante externo, por isso se verifica uma nova queda na viscosidade da mistura. Fenômeno semelhante a esse foi observado por Novak et al (1997), que usaram apenas parafina como ligante. Segundo eles, esse aumento da viscosidade deve-se à formação de rede de polímero. Essa explicação não é consistente, uma vez que a parafina tem cadeia linear e, portanto, não há possibilidade de formar rede estrutural.

A quantidade exata de AE para atingir a saturação da superfície da alumina ainda não é bem definida. Edirisinghe (1991), usando alumina de área específica 0,5 m<sup>2</sup>/g, precisou de aproximadamente 5%V de AE para conseguir uma viscosidade ideal para moldagem por injeção em um sistema à base de PP. Chan e Lin (1995), usando alumina de 4,1 m<sup>2</sup>/g de área específica, conseguiram reduzir significativamente a abrasão da mistura contra a parede da injetora adicionando-se aproximadamente 1,4%V de AE em um sistema P e PP. Porém, não foi verificada nenhuma redução significativa na viscosidade da mistura. Além disso, a adição de 5,5%V de AE tem reduzido apenas 25% da viscosidade da suspensão. Novak et al (1997), usando alumina de 9,1 m<sup>2</sup>/g de área específica, conseguiram reduzir em até 85% a viscosidade usando apenas 1,5%V de AE em uma suspensão contendo apenas P. Já os resultados do trabalho de Tseng et al (1999), usando ZrO<sub>2</sub> com 6,9 m<sup>2</sup>/g de área superficial, mostraram que somente acima de 7%V de AE se verifica uma redução, quase que proporcionalmente, da viscosidade. Segundo eles, são necessários no mínimo 10%V de AE para que a formulação à base de PVAc e P tenha boa eficiência no empacotamento e impeça a formação de rede de partículas.

A partir da análise dos resultados obtidos neste trabalho e na literatura conclui-se que: (i) o AE é mais eficaz como surfactante nos sistemas onde os polímeros interagem fracamente com a superfície do pó e (ii) para misturas onde o polímero é fortemente ligado à superfície da alumina, o ácido esteárico age como um lubrificante externo.

#### 4.2.4 – Influência da carga cerâmica na viscosidade das misturas

Para preparar as misturas com altos teores de pó foi necessário processar a mistura inicialmente em altas rotações e em temperaturas maiores, até a formação inicial de uma massa pastosa. Após formar a pasta, as condições de mistura eram restabelecidas. Eventualmente interrompeu-se a mistura para soltar os polímeros aderidos nos rotores.

As curvas de viscosidade em função da carga cerâmica, Figura 29, foram construídas para misturas preparadas com carga a partir de 50%V de pó e a  $1000\text{ s}^{-1}$  de taxa de cisalhamento. A maior carga cerâmica conseguida neste trabalho, usando misturador de duplo rotor, foi de 60, 63 e 64% em volume de pó cerâmico para os sistemas de EVA, PE e PP, respectivamente.

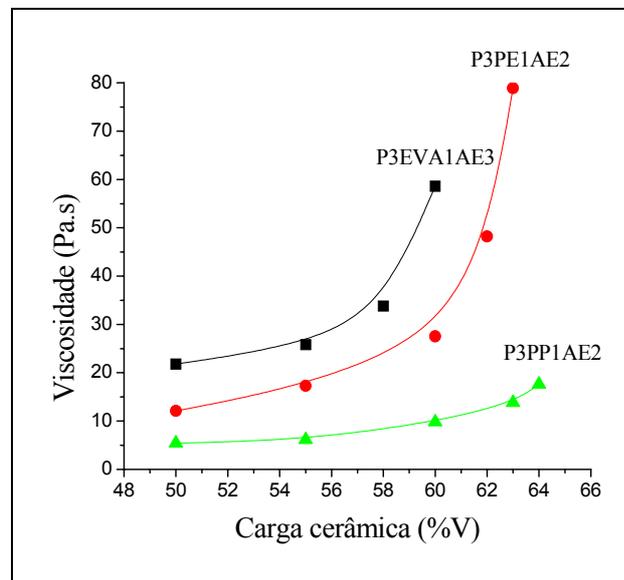


Figura 29 – Viscosidade das misturas em função de carga cerâmica dos três sistemas de ligante em uma taxa de cisalhamento de  $1000\text{ s}^{-1}$

Dentre os sistemas analisados, apenas o de PP atingiu uma carga mais próxima da crítica prevista para o pó com características semelhantes, que é de 65%V (Markhoff, 1986). Com o uso de outro tipo de misturador, de dupla rosca, por exemplo, poder-se-ia conseguir uma suspensão com maior carga cerâmica para esses sistemas, uma vez que esse tipo de misturador é mais eficiente e permite maior taxa de cisalhamento entre os elementos da mistura (Edirisinghe e Evans, 1986c e Raman et al, 1993). Assim, verifica-se que a carga máxima atingida por uma mistura não depende apenas do tipo de ligante e do pó usado (Paul Lin e German, 1994), mas também do tipo de misturador empregado.

A partir da análise das curvas da Figura 29, observa-se que a mistura que apresentou maior viscosidade foi também o mais sensível à carga cerâmica. Esse resultado está de acordo com os trabalhos de Agarwala et al (1992). Segundo eles, a viscosidade é mais sensível à carga sólida nas misturas que contém polímeros de maior viscosidade e também de pós mais finos. A mistura do sistema que apresentou menor variação da viscosidade com a adição de alumina foi o sistema contendo o polipropileno.

#### 4.2.5 – Influência da temperatura na viscosidade das misturas

Um importante critério para prever a moldabilidade de uma formulação para o material de injeção é a dependência da viscosidade com a temperatura (Mutsuddy, 1983a). O parâmetro que indica a viscosidade em função da temperatura é a inclinação da reta do logaritmo de viscosidade versus temperatura. Segundo Mutsuddy, o material de injeção deve apresentar uma inclinação tão pequena quanto possível para evitar mudança súbita na viscosidade, que pode causar concentração de tensão na peça moldada.

A viscosidade em função de temperatura das misturas foi analisada tomando valores de temperatura próximos aos da temperatura de injeção para cada sistema de ligante. A Figura 30 mostra as viscosidades em função da temperatura das misturas dos três sistemas de ligante obtidas em uma taxa de cisalhamento de  $1000 \text{ s}^{-1}$ . Dentro da faixa de temperatura analisada, a mistura contendo o EVA apresentou maior variação da viscosidade com a temperatura, enquanto que a menor variação ocorreu para a mistura do sistema de polietileno.

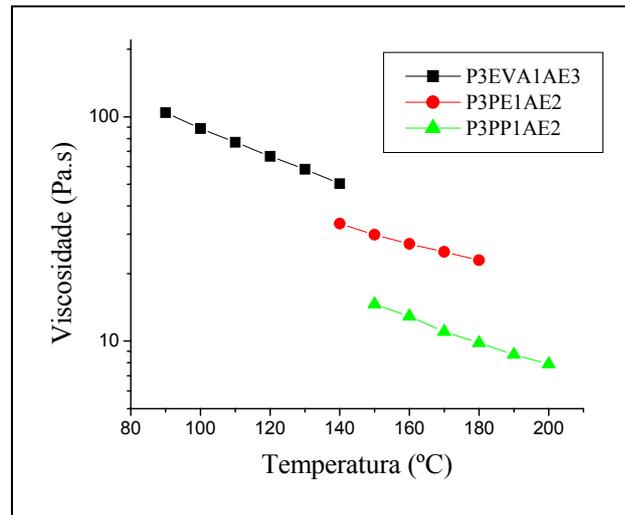


Figura 30 – Viscosidade em função da temperatura dos sistemas de EVA, PE e PP a  $1000 \text{ s}^{-1}$  de taxa de cisalhamento

A Tabela 5 apresenta os valores da derivada de  $\log \eta$  relativo à temperatura para misturas de cada sistema, que representa empiricamente a dependência da viscosidade com a temperatura. Edirisinghe e Evans (1987a e 1989), analisando o comportamento reológico da mistura de silício, encontraram menor dependência da viscosidade com a temperatura para a formulação à base de PP. Esse resultado serve apenas como uma referência, uma vez que esses autores utilizaram as formulações com uma relação de 1:7 em massa de parafina/polímero, quantidade menor de parafina do que a utilizada neste trabalho. Além disso, eles utilizaram polietileno de baixa densidade e parafina de alta cristalinidade.

Tabela 5 – Viscosidade dependente da temperatura das misturas dos três sistemas de ligante

Sistema	$d(\log \eta)/dT$ ( $\text{Pa.s.}^{\circ}\text{C}^{-1} \times 10^{-3}$ )
P-EVA-AE	-6,39
P-PP-AE	-5,32
P-PE-AE	-3,96

#### 4.2.6 – Seleção do sistema de ligante

A mistura do sistema P-EVA-AE apresentou maior sensibilidade da viscosidade em função da carga cerâmica e da temperatura. Porém, apresentou maior sensibilidade da viscosidade em

função do AE. Entretanto, o EVA usado neste trabalho é solúvel em hexano, o que inviabiliza o uso desse ligante para o processo de remoção usado neste trabalho. Esse copolímero gelifica antes de dissolver no hexano. Durante a gelificação esse copolímero intumescer, aumentando o seu volume. A Figura 31 mostra o EVA normal, à esquerda, e intumescido, à direita.



Figura 31 - EVA normal (esquerda) e intumescido após imersão no hexano (direita)

A mistura do sistema de polietileno, apesar de apresentar menor dependência da viscosidade com a variação de temperatura, apresentou menor influência do ácido esteárico sobre a viscosidade.

A mistura do sistema contendo polipropileno, por sua vez, atingiu a menor viscosidade dentre os sistemas analisados e também apresentou menor sensibilidade da viscosidade em função de carga cerâmica. Isso significa que se pode conseguir maior incorporação de pó cerâmico no meio polimérico para esse sistema. Por essa razão, esse sistema foi escolhido para fazer um estudo mais sistemático e preparar o material de injeção para as etapas subsequentes do processo de moldagem. Edirisinghe e Evans (1987a), analisando o comportamento reológico de misturas de sílica com os diversos sistemas de ligante também chegaram à conclusão que o sistema à base de polipropileno é o mais indicado para o material de injeção.

#### **4.3 – Material de injeção (feedstock)**

O material para moldagem foi preparado com uma quantidade mínima de ácido esteárico, porém, o suficiente para atingir a saturação de adsorção, conforme discutido no item 4.2.3. Assim, usou-se uma proporção de 25:1 em volume de pó/ácido, que corresponde 2,4% do total em volume,

em todas as formulações, pois altas concentrações desse ácido na mistura podem causar bolhas durante a moldagem e inchamento durante a sinterização (Chan e Lin, 1995).

#### 4.3.1 – Influência da parafina na viscosidade das misturas

Observou-se que a formulação de maior quantidade de parafina mostrou menor homogeneidade e, também, as peças injetadas com essa formulação apresentaram menor plasticidade. O grau de homogeneidade das misturas foi avaliado medindo-se a variação da pressão durante o fluxo de massa no reômetro capilar, conforme mostra a Figura 32.

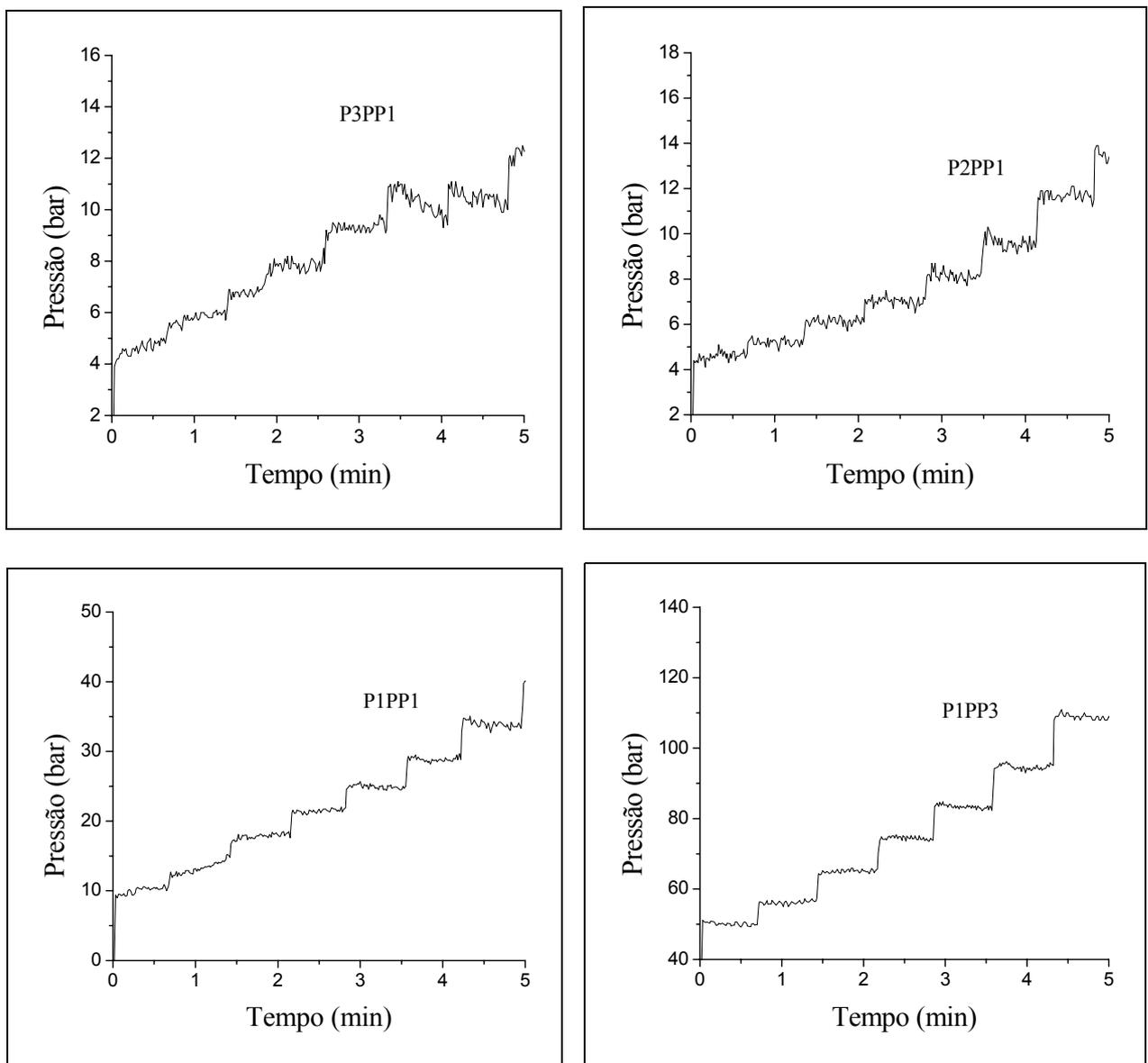


Figura 32 - Variação da pressão no reômetro capilar durante o fluxo de massa

Os vários patamares de pressão que aparecem nessa Figura correspondem a diversas taxas de cisalhamento impostas à mistura. A mistura de maior viscosidade, a de menor teor de parafina (P1PP3), apresentou um fluxo de massa bem estável, o que demonstra ser o mais homogêneo. Esse resultado está consistente com o reportado na literatura (Raman et al, 1993), pois a mistura que possui maior viscosidade sofre maior força de cisalhamento e, conseqüentemente, maior será a dispersão do pó na matriz polimérica.

A Figura 33 mostra a viscosidade das quatro formulações em função de taxa de cisalhamento a uma temperatura de 180°C. A formulação que apresentou menor viscosidade é a que contém maior quantidade de parafina (P3PP1). A partir dessa Figura, percebe-se que a viscosidade da mistura se reduz em mais de 90% quando a proporção de parafina/polipropileno passa de 1:3 para 3:1. Esse resultado está de acordo com os apresentados na literatura (Edirisinghe e Evans, 1987 e Liu e Tseng, 1998), pois a incorporação de polímeros de baixo peso molecular tende a reduzir a viscosidade da mistura.

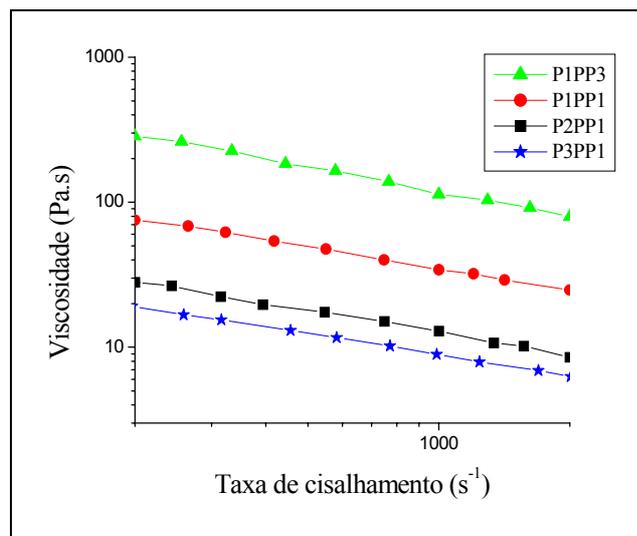


Figura 33 - Variação da viscosidade em função da taxa de cisalhamento a 180°C

#### 4.3.2 – Índice de comportamento de fluxo e fluidez das misturas

O índice de comportamento de fluxo está relacionado com a viscosidade, dada pela equação (9):  $\eta = K\dot{\gamma}^{n-1}$ . Dependendo do valor de “n” o material terá diferente comportamento de fluxo: (i) se  $n = 1$ , o comportamento de fluxo é dito newtoniano; (ii) se  $n > 1$ , dilatante e (iii) se  $n < 1$ , a mistura apresenta um comportamento de fluxo pseudoplástico, isto é, a viscosidade diminui

com aumento da taxa de cisalhamento. O material que apresenta um comportamento pseudoplástico é mais apropriado para moldagem de pós por injeção (Mutsuddy, 1983b e Edirisinghe e Evans, 1987a).

O valor de “n” para as quatro formulações foi determinado a partir da inclinação da reta do gráfico da Figura 33. Todas as misturas analisadas têm o índice em torno de 0,5, no entanto a formulação com menor teor de parafina, P1PP3, apresentou pseudoplasticidade ligeiramente maior, com valor de  $n \sim 0,43$ , conforme apresentada na Tabela 6. Esse resultado mostra que a mistura perde a pseudoplasticidade à medida que aumenta o teor de parafina. Portanto, as formulações com baixo teor de parafina são preferíveis para aplicação em equipamentos de alta pressão de injeção, onde geralmente são solicitadas altas taxas de cisalhamento. Por outro lado, as de alto teor de parafina são mais apropriadas para injetoras de baixa pressão.

Tabela 6 – Propriedades reológicas das formulações contendo polipropileno

Formulação	$n$ (Pa.s <sup>2</sup> )	$1/\eta$ (Pa <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> x10 <sup>-3</sup> )	$d(\log\eta)/dT$ (Pa.s.°C <sup>-1</sup> x10 <sup>-3</sup> )
P3PP1	0,53	192,3	-5,36
P2PP1	0,48	76,9	-5,28
P1PP1	0,46	31,2	-5,25
P1PP3	0,43	8,9	-6,63

A fluidez, que é o inverso da viscosidade ( $1/\eta$ ), foi obtida a partir da Figura 32 para uma temperatura de 180°C e a 1000 s<sup>-1</sup> de taxa de cisalhamento. Esse parâmetro avalia a moldabilidade do material, uma vez que a capacidade de preenchimento da cavidade do molde aumenta com a fluidez da mistura. A partir da Tabela 6, verificou-se que todas as formulações apresentaram fluidez acima do limite mínimo sugerido por Mutsuddy (1983a), que é de 10<sup>-3</sup> Pa<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup> para o material de injeção. Também, como era de esperar, constatou-se que a fluidez aumenta proporcionalmente com a adição de parafina na formulação; assim, por exemplo, a fluidez aumenta aproximadamente 22 vezes quando a proporção de parafina/polipropileno passa de 1:3 para 3:1.

#### 4.3.3 – Viscosidade em função da temperatura

A Figura 34 mostra a viscosidade em função da temperatura a 1000 s<sup>-1</sup> de taxa de cisalhamento das quatro formulações. Segundo Mutsuddy (1983a), a inclinação desse gráfico

indica, empiricamente, a viscosidade dependente da temperatura, que deverá ser tão pequena quanto possível para evitar uma mudança brusca da viscosidade durante o preenchimento do molde. Esse gráfico tende a se alinhar dentro da faixa de temperatura de 40°C.

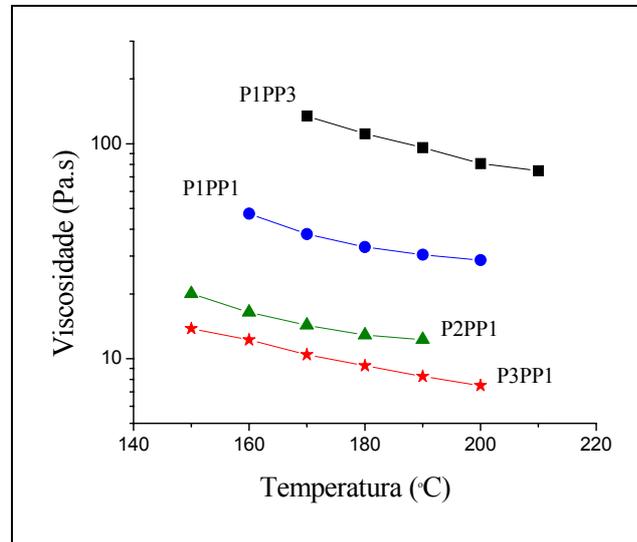


Figura 34 – Viscosidade dependente da temperatura das quatro formulações

A dependência da viscosidade com a temperatura varia de acordo com a faixa de temperatura analisada e com a composição do ligante na mistura. Conforme os números apresentados na Tabela 6, que representam dependência da viscosidade com a temperatura ( $d \log \eta / dT$ ), deduzidos a partir das curvas da Figura 34, a formulação P1PP3 apresentou esta dependência ligeiramente maior que as demais. Segundo Paul Lin e German (1994), a maior variação da viscosidade com a temperatura é observada em uma faixa de temperatura próxima a de fusão do componente majoritário do ligante. Com base nisso, esse resultado pode ser explicado da seguinte maneira: o polipropileno é o componente majoritário nessa formulação, e a temperatura de fusão desse polímero está dentro da faixa de temperatura analisada, por isso, essa formulação apresentou maior variação da viscosidade com a temperatura.

De um modo geral, quando diminui o teor de parafina na mistura, a viscosidade torna-se mais dependente de temperatura. Esse resultado está de acordo com o reportado por Edirisinghe e Evans (1987b).

Após a mistura e a determinação das propriedades reológicas das formulações, estas foram devidamente granuladas para facilitar o transporte e carregamento na unidade injetora. Em seguida, as misturas granuladas foram injetadas para a obtenção das peças cerâmicas.

## 4.4 – Moldagem das peças

### 4.4.1 – Moldabilidade das misturas

A temperatura do molde manteve-se entre 25 e 30°C durante a injeção. As pressões de injeção foram ajustadas em torno de 20-30% acima do mínimo necessário para o preenchimento da cavidade do molde. Usou-se a pressão de recalque menor que a de injeção para todas as formulações, uma vez que essa pressão deve ser maior que a pressão de injeção apenas para peças com grande razão volume/área, para compensar a retração volumétrica de resfriamento (Thomas e Evans, 1988, Zhang et al, 1989b e Krug et al, 1999b).

A Tabela 7 apresenta os parâmetros de injeção utilizados na moldagem das misturas deste trabalho.

Tabela 7 - Parâmetros de injeção usados na moldagem das peças

Composição	P3PP1	P2PP1	P1PP1	P1PP3	Mistura comercial
Pressão de injeção (MPa)	12	19,5	38	100	53
Pressão de recalque (MPa)	10	16	25	60	28
Temperatura de injeção (°C)	150	156	165	185	185
Velocidade de injeção (mm/s)	30	30	25	25	20

A mistura comercial foi injetada com 53 MPa de pressão a 185°C. Pressões abaixo de 45 MPa não preenchem a cavidade do molde e acima de 100 MPa apareciam rebarbas nas peças.

A formulação que possibilitou a injeção aplicando-se menor temperatura e pressão foi a que apresentou menor viscosidade (P3PP1), conforme era de se esperar. Foi possível preencher completamente a cavidade do molde aplicando uma pressão de 8 MPa à 150°C e com velocidade de injeção de 60 mm/s. A maior pressão de injeção conseguida, sem causar defeitos macroscópicos, foi de 17,5 MPa para essa mesma temperatura, porém para uma velocidade de 10 mm/s. Os detalhes dos parâmetros de injeção para essa formulação estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 – Moldabilidade da formulação P3PP1 a 150°C de temperatura de injeção

Pressão de injeção	Velocidade de injeção		
	10 mm/s	30 mm/s	60 mm/s
8,0 MPa	não preenche	não preenche	preenche
10,0 MPa	não preenche	preenche	preenche
12,5 MPa	preenche	preenche	preenche
15,0 MPa	preenche	não preenche	não preenche
17,5 MPa	preenche	não preenche	não preenche

A seguir apresenta-se uma breve discussão do efeito da pressão sobre a moldabilidade das outras três formulações para uma velocidade de injeção de 30 mm/s. As temperaturas de injeção foram iguais às apresentadas na Tabela 7. A menor pressão de injeção para preencher completamente a cavidade do molde foi de 18 MPa, 35 MPa e 80 MPa, para as formulações P2PP1, P1PP1 e P1PP3, respectivamente. A maior pressão, sem provocar trincas, foi de 30 MPa, 48 MPa e 130 MPa, na mesma ordem.

A partir dos resultados acima se conclui que quando diminui a quantidade de parafina no material de injeção a faixa de pressão de injeção alarga e, conseqüentemente, reduz a suscetibilidade de criar trincas de injeção proveniente de tensões internas. Neste caso, para injetar a mistura, deve-se aumentar muito a temperatura e a pressão requisitada, as quais tendem a aumentar o desgaste do equipamento. Por outro lado, à medida que o teor de parafina aumenta na mistura a janela para a operação de moldagem tende a diminuir.

Observou-se também que em misturas com alto teor de parafina o uso de pressões elevadas ou de altas velocidades de injeção pode causar a separação de pó e ligante e, conseqüentemente, criar defeitos durante a remoção de ligante e afetar negativamente as propriedades mecânicas da peça sinterizada. Além disso, aumenta o risco de entupimento do fuso da injetora.

#### 4.4.2 – Identificação dos defeitos de injeção

As peças injetadas obtidas a partir da formulação com maior teor de parafina, P3PP1, apresentaram maiores problemas na moldagem. Para essa formulação, submetida a uma velocidade de injeção de 30 mm/s, verificou-se que:

- em temperaturas superiores a 170°C, formavam-se ondulações na superfície das peças. As ondulações côncavas (rechupes) eram originadas devido à grande retração térmica da peça provocada pela parafina, uma vez que esta sofre maior variação de temperatura até se solidificar. De fato, esse tipo de defeito não aparecia em outras peças de baixo teor de parafina. Também foram observadas ondulações convexas na superfície, que são atribuídas à formação de bolhas internas provocadas pela decomposição do ligante de baixo peso molecular e

- para temperatura de 150°C e pressões acima de 12,5 MPa, apareciam trincas visíveis nas peças injetadas. Essas trincas eram geradas devido a grandes tensões internas.

De modo geral, durante a injeção os defeitos mais comuns que apareceram foram “rechupes” e trincas. Os “rechupes”, defeitos originados devido à retração de solidificação dos polímeros fundidos (Tseng, 1997), foram solucionados com a redução da temperatura de injeção ou com o aumento da pressão de recalque.

As trincas verificadas nas peças injetadas decorreram das altas pressões de injeção, e portanto, a sua eliminação ocorreu pelo uso de pressões menores. Esse tipo de defeito foi descrito por Hunt et al (1991), o qual usou pressão modulada para eliminar o mesmo.

Para algumas formulações, especialmente as de maior quantidade de parafina, verificou-se também o empenamento da peça injetada. Esse defeito surgia quando se aplicavam altas temperaturas e/ou pressões. Na literatura (Tseng e Liu, 1998 e Tseng, 2000) é descrito que o empenamento das peças depende principalmente da temperatura do molde e do tempo de resfriamento. Assim, o uso de temperaturas e pressões de injeção menores e maior tempo de resfriamento ajudaram a eliminar esse tipo de defeito.

## **4.5 – Remoção do ligante**

### **4.5.1 – Etapa de remoção por solvente**

A parafina das peças cerâmicas injetadas foi removida em hexano a 60°C. Essa temperatura foi escolhida com base no trabalho de Lin e German (1989). Segundo eles, temperaturas muito baixas tendem a causar trincas e quando muito altas, a perda de forma. A temperatura do solvente deve ficar logo acima da temperatura de amolecimento do ligante solúvel.

A remoção de ligante via solvente é um processo lento e acontece basicamente em 3 estágios: (i) as moléculas do solvente difundem no interior da peça, mais especificamente no interior do ligante para formar um gel intumescido; (ii) se a interação ligante-solvente for maior que a interação intermolecular do ligante ocorrerá, então, a desintegração gradual do gel para formar uma verdadeira solução (Billmeyer, 1984) e (iii) a solução difunde em direção à superfície, removendo os componentes do ligante solúveis.

A Tabela 9 apresenta a perda de massa dos componentes solúveis (parafina e ácido esteárico) para diferentes tempos de patamar em uma temperatura de 60°C. Esse ensaio foi realizado a uma taxa de aquecimento de 0,5°C/min e resfriamento de, aproximadamente, 0,4°C/min.

Tabela 9 – Perda de massa dos componentes do ligante solúveis em hexano

Formulação	Condições de remoção química		
	60°C/1 h	60°C/4h	60°C/8h
P3PP1	83,23%	88,15%	89,97%
P2PP1	78,58%	86,75%	89,17%
P1PP1	75,19%	85,52%	88,08%
P1PP3	62,76%	75,32%	77,21%

A remoção por solvente orgânico acontece da superfície para o interior do corpo (Tsai e Chen, 1995). Assim, a perda de massa é rápida no início da remoção porque a distância de interdifusão do solvente e do ligante é curta. Quando o tempo de remoção aumenta, os canais de poros se estendem para o interior da peça e, conseqüentemente, a taxa de remoção cai por causa do aumento da distância de interdifusão (Hwang e Hsieh, 1996). A partir dos dados da Tabela 9, percebe-se que pouca perda de massa é verificada após 4 h de remoção. Por isso, escolheu-se um tempo de patamar isotérmico de 4 h para todas as formulações. Pesquisas realizadas por Lin e German (1989), Hunt et al (1991) e Lii et al (1996) também verificaram que 4 h de remoção é um período de tempo adequado para remover o ligante por solvente de peças moldadas por injeção com espessuras similares.

A remoção total da parafina das peças injetadas em hexano é muito difícil, pois a mesma, em baixas concentrações (abaixo de 10% do ligante), é totalmente miscível no polipropileno (Krupa e Luyt, 2001). Assim, uma parte da parafina, que forma uma solução com o polipropileno, não se dissolve facilmente no hexano. Desse modo, após a remoção química, geralmente fica resíduo de parafina nas peças.

As taxas máximas de aquecimento, sem ocorrência de defeitos nas peças injetadas, foram de 0,05°C/min, 0,2°C/min, 0,5°C/min e 1°C/min para as formulações P3PP1, P2PP1, P1PP1 e P1PP3, respectivamente, conforme apresentada na Tabela 10.

Tabela 10 – Condições de remoção em solvente

Formulação	Remoção	Faixa de temperatura	Taxa de aquecimento	Tempo de remoção	
P3PP1	Química	30-60°C	0,05°C/min	600 min	14 h
		60°C	Patamar	240 min	
P2PP1	Química	30-60°C	0,2°C/min	150 min	6 h:30 min
		60°C	Patamar	240 min	
P1PP1	Química	30-60°C	0,5°C/min	60 min	5 h
		60°C	Patamar	240 min	
P1PP3	Química	30-60°C	1°C/min	30 min	4 h:30 min
		60°C	Patamar	240 min	
Mistura comercial	Química	30-60°C	0,5°C/min	60 min	5 h
		60°C	Patamar	240 min	

O maior tempo de remoção em solvente foi para a formulação P3PP1, que durou 14 h. Esse longo tempo consumido decorreu da necessidade de uma baixa taxa de aquecimento, de 0,05°C/min, para evitar a formação de bolhas. Por outro lado, a formulação com menor quantidade de parafina (P1PP3) teve menor tendência à formação de tal defeito. Por isso, foi possível remover os componentes solúveis empregando-se uma taxa de aquecimento bastante elevada, 20 vezes maior que a usada na formulação P3PP1. O tempo de remoção, para essa formulação, foi de apenas 4 h:30 min. Portanto, a taxa de aquecimento foi o principal fator que culminou na grande diferença no tempo de remoção química.

Para as peças cerâmicas moldadas com a mistura comercial foi possível remover os componentes de baixo peso molecular submetendo-as a uma taxa de 0,5°C/min, perfazendo 5 h de remoção química.

#### 4.5.1.1 - Defeitos de remoção química

Nas peças contendo PP, o defeito mais comum observado durante a remoção no hexano foi a formação de bolhas, conforme comentada anteriormente. As bolhas eram formadas durante o aquecimento, quando a taxa de aquecimento ultrapassava o limite máximo para cada formulação, apresentado na tabela 10. Geralmente esse defeito surgia quando a temperatura do hexano atingia

em torno de 40°C e, normalmente, aparecia nas seções mais largas, onde a taxa de remoção é mais intensa. A seguinte explicação pode ser dada para esse fato. Conforme o mecanismo de remoção descrito anteriormente, os componentes solúveis em contato com o solvente formam um gel antes de se dissolverem. A gelificação é acompanhada por um aumento de volume (Billmeyer, 1984). Como a difusão do solvente no interior da peça é mais rápida do que a difusão do ligante dissolvido (Tsai e Chen, 1995), a alta taxa de aquecimento proporciona uma rápida difusão do solvente no interior da peça, que provoca um rápido aumento de volume interno. Esse efeito é mais pronunciado em peças que possuem alta concentração de parafina. Por isso, estas requerem uma taxa de aquecimento baixo, para que ocorra uma difusão gradual do ligante dissolvido à medida que o solvente penetra no interior da peça.

Eventualmente, outros defeitos como trincas ou empenamentos surgiam nas peças quando submetidos à rápida evaporação do hexano. Em algumas peças moldadas com altas pressões, que aparentemente não apresentavam defeitos antes da remoção química, evidenciavam-se trincas após a remoção química.

Para as peças da mistura comercial, nenhuma bolha foi observada até uma taxa de aquecimento de 0,5°C/min. Acima desta taxa surgiam apenas trincas na superfície das peças.

Observou-se que as bolhas formadas na superfície das peças durante o aquecimento diminuem de tamanho e normalmente desaparecem, sem deixar vestígios externos, no estágio final de remoção química ou logo após a retirada das peças do hexano. As bolhas desaparecem, mas deixam fendas internas. Essas fendas se intensificam durante a pré-sinterização, como as mostradas na Figura 35. Esse tipo de defeito, quando não observado durante a remoção química, só poderá ser detectado por meio de um ensaio não destrutivo (como, por exemplo, por radiografia) ou pela observação microscópica do corte transversal da peça pré-sinterizada.

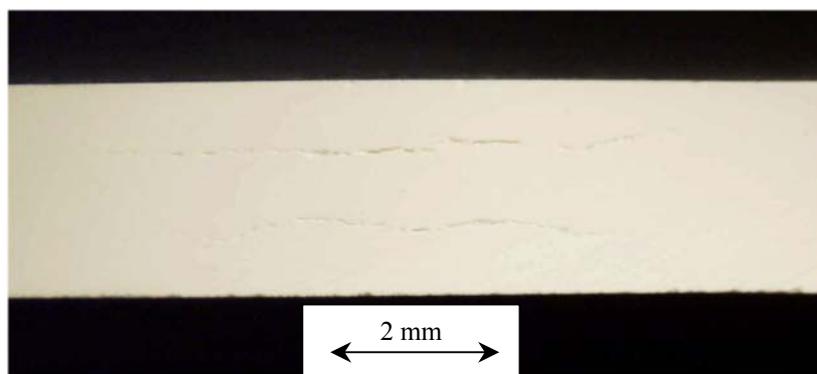


Figura 35 – Corte transversal da peça pré-sinterizada mostrando fendas internas deixadas pelas bolhas após a remoção química

Portanto, uma peça aparentemente sem defeito poderá evidenciar fendas internas na etapa posterior, se a taxa de aquecimento não for adequadamente controlada durante a remoção química.

Para verificar se, de fato, o defeito (as fendas) era formado durante a etapa de remoção química, outras peças foram submetidas a baixas taxas de aquecimento no hexano, e em seguida tratadas termicamente nas mesmas condições. Para estes últimos, nenhum tipo de defeito interno foi observado por meio de um estereoscópio com aumento de até 20 vezes. Desse modo, foi confirmado que o defeito mostrado na figura 35 é gerado durante a remoção química.

#### 4.5.2 – Etapa de remoção térmica

A remoção térmica do ligante acontece em 3 estágios (Wright et al, 1989). Primeiro, ocorre a evaporação do ligante de baixo peso molecular. Depois, a degradação oxidativa do polímero na região de interface líquido-gás e, no último estágio, a degradação uniforme do polímero em toda extensão da peça.

O ligante remanescente foi removido termicamente com relativa rapidez, uma vez que grande quantidade de canais interconectados foi formada na etapa de remoção química (Lin e German, 1989 e Hwang e Hsieh, 1996). Esses canais conduzem o ligante fundido para fora do corpo por efeito capilar (Cima et al 1989) e pela pressão interna do gás (Hwang e Tsou, 1992 e Hwang e Hsieh, 1996), intensificando a remoção térmica.

As curvas de análise termogravimétrica (ATG) das peças injetadas após a remoção química serviram de orientação para traçar os diversos ciclos de remoção térmica. A Figura 36 mostra o comportamento de perda de massa das formulações P3PP1 e P1PP3. Como pode ser constatada nessa Figura, a degradação oxidativa começa ocorrer a 170-180°C e termina em torno de 470-480°C, aproximadamente, para ambas as formulações. O pico de degradação ocorre a 238°C e a 242°C para as formulações P1PP3 e P3PP1, nessa ordem. As faixas de temperatura nas quais ocorre a perda de massa são muito similares entre si porque, após a remoção química, além do polipropileno, apenas uma pequena fração de parafina e/ou ácido esteárico estão presentes. Assim, essas curvas representam basicamente o comportamento de perda de massa por degradação oxidativa que acontece nas peças das demais formulações.

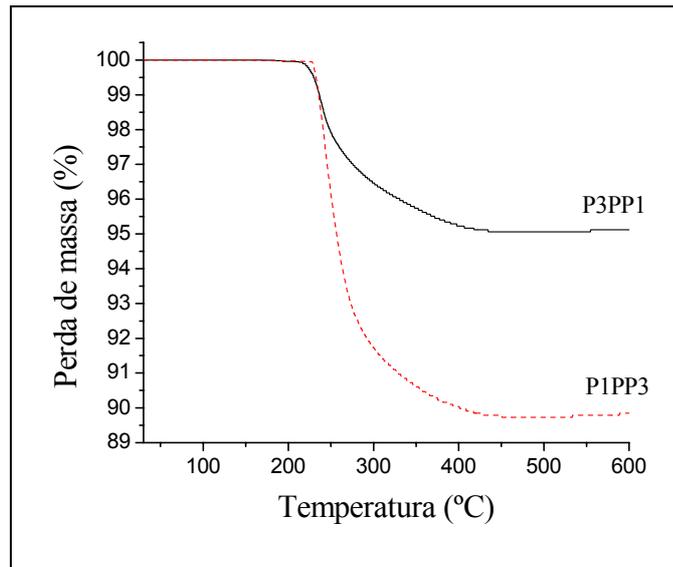


Figura 36 – ATG das formulações com 3:1 e 1:3 de parafina/polipropileno

Com base nessas curvas, foram realizados diversos tratamentos térmicos na região mais crítica de degradação (230-400°C) para determinar a taxa máxima de aquecimento para cada formulação. Para taxas maiores de aquecimentos, alargou-se a faixa de temperatura crítica na direção de temperaturas maiores. Tomou-se essa precaução porque a temperatura de máxima degradação do ligante aumenta com o aumento da taxa de aquecimento (Shukla e Hill, 1989). Os ciclos térmicos otimizados para cada formulação estão apresentados na Tabela 11.

Todas as peças foram pré-sinterizadas no ciclo de remoção térmica para adquirirem resistência suficiente para o manuseio, pois, após a remoção total do ligante, têm-se peças muito frágeis. A pré-sinterização ocorreu elevando-se a temperatura do forno até 1200°C.

Conforme apresentado na Tabela 11, o menor tempo de remoção, na etapa térmica, incluindo o tempo de pré-sinterização, foi de 2 h:12 min para a formulação P3PP1, enquanto que o maior foi de 4 h:30 min, para a formulação P1PP3.

Na formulação P3PP1, foi possível remover termicamente todo o ligante, sem defeitos macroscópicos, empregando-se taxa de aquecimento de até 5°C/min entre 230°C e 380°C. Dois fatores contribuíram para uma rápida remoção dessa formulação. Primeiro, o alto teor de parafina possibilitou a formação de maior número de poros interconectados na etapa de remoção anterior. Depois, a menor quantidade de ligante residual nessas peças permitiu uma remoção mais rápida e segura.

Por outro lado, para a formulação de menor teor de parafina (P1PP3), a remoção adequada só foi possível para uma taxa máxima de 1°C/min entre 230°C e 400°C. Nessa formulação, o ligante remanescente, provavelmente, pode ter sido distribuído dentro da peça durante o aquecimento

(Hwang e Hsieh, 1996) e dificultado a passagem dos gases de decomposição através dos canais interconectados.

Tabela 11 – Ciclos de remoção térmica

Formulação	Remoção	Faixa crítica de temperatura	Taxa de aquecimento	Tempo de remoção	
P3PP1	Térmica	30-230°C	10°C/min	20 min	2 h:12 min
		230-380°C	5°C/min	30 min	
		380-1200°C	10°C/min	82 min	
P2PP1	Térmica	30-230°C	10°C/min	20 min	2 h:23 min
		230-300°C	3°C/min	23 min	
		300-400°C	5°C/min	20 min	
		400-1200°C	10°C/min	80 min	
P1PP1	Térmica	30-230°C	10°C/min	20 min	3 h:23 min
		230-300°C	1°C/min	70 min	
		300-400°C	3°C/min	33 min	
		400-1200°C	10°C/min	80 min	
P1PP3	Térmica	30-230°C	10°C/min	20 min	4 h:30 min
		230-400°C	1°C/min	170 min	
		400-1200°C	10°C/min	80 min	
Mistura comercial	Térmica	30-150°C	10°C/min	12 min	4 h:23 min
		150-180°C	5°C/min	6 min	
		180-200°C	3°C/min	6,6 min	
		200-230°C	0,5°C/min	60 min	
		230-320°C	1°C/min	90 min	
		320-1200°C	10°C/min	88 min	

As peças injetadas com a mistura comercial eram extremamente sensíveis à taxa de aquecimento, principalmente no início da remoção térmica. Normalmente as bolhas eram formadas em torno de 190-220°C. Por isso, usou-se uma taxa de aquecimento de 3°C/min entre 180°C e 200°C e 0,5°C/min entre 200°C e 230°C. Na faixa crítica de degradação, entre 230°C e 320°C, foi usado uma taxa maior, de 1°C/min.

#### 4.5.2.1 - Defeitos de remoção térmica

Para as formulações contendo polipropileno, os defeitos mais comuns surgidos na etapa de remoção térmica foram trincas e/ou fissuras (Figura 37). Esses defeitos apareciam quando era excedido o limite da taxa de aquecimento para cada uma das formulações apresentadas na Tabela 11. As trincas podem ter sido formadas no estágio intermediário de remoção térmica, quando ocorre um efeito combinado de perda de mobilidade das partículas (Edirisinghe, 1990) e do aumento das tensões internas, causadas pelo transporte convectivo de massa para a superfície (Stangle e Aksay, 1990). Pode ter surgido, também, no estágio final de remoção, quando a pressão interna, causada pela decomposição dos polímeros, superar as forças de união entre as partículas. Estas forças surgem devido à formação de uma estrutura pendular, que é proporcionada pelo polímero fundido no estágio final de remoção térmica (Hwang e Tsou, 1992).

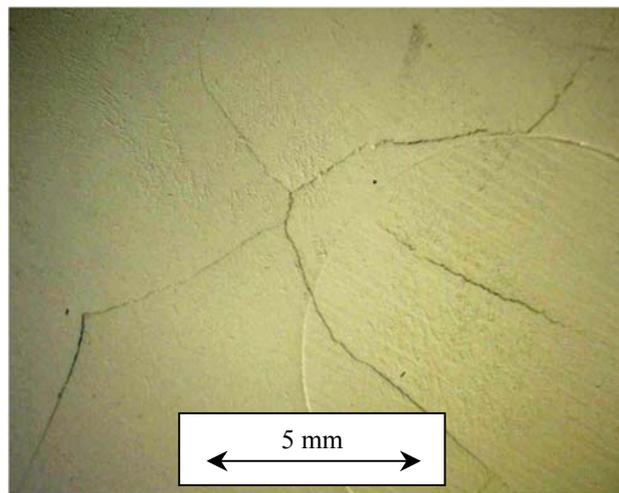


Figura 37 – Trincas formadas durante a remoção térmica em peças contendo PP devido às altas taxas de aquecimento

Nessa etapa de remoção, não foi observada nenhuma formação de bolhas ou macroporos nas peças injetadas, mesmo em taxas de aquecimento superiores a  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

Nas peças injetadas com a mistura comercial, por sua vez, formavam-se bolhas logo no início da remoção térmica (à esquerda da Figura 38), mesmo usando uma taxa de aquecimento relativamente baixa, de  $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$  entre  $160^{\circ}\text{C}$  e  $200^{\circ}\text{C}$ . Essa tendência à formação de bolhas pode ser atribuída, possivelmente, à grande plasticidade da peça injetada, devido à presença de polietileno nessa mistura. Assim, durante o aquecimento, o ligante amolece causando o fechamento dos canais de poros, bloqueando a passagem dos produtos de decomposição.

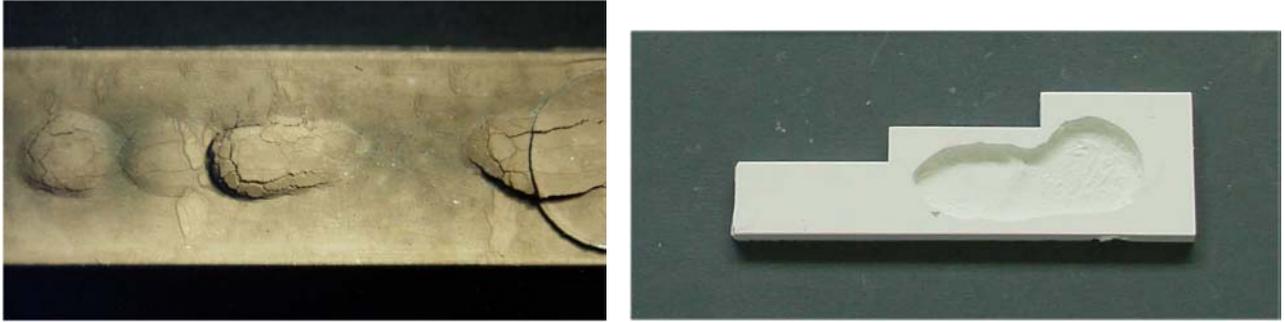


Figura 38 – Bolhas (esquerda) e cratera (direita) formadas no início de remoção térmica nas peças da mistura comercial

Em um caso particular, quando a peça foi aquecida a uma taxa contínua de 3°C/min de 150°C e 450°C, uma bolha formada no início da remoção estourou devido à evolução excessiva dos gases, formando uma grande cratera (à direita da Figura 38).

#### 4.6 – Caracterização das peças sinterizadas

Conforme a metodologia descrita no item 3.2.6, as propriedades das aluminas sinterizadas referem-se somente às peças processadas com a formulação P1PP3 e com o material de injeção de uma mistura comercial. A escolha da formulação de menor teor de parafina foi baseada: (i) na mistura, devido à sua maior homogeneidade e (ii) na remoção, que tem se mostrado menos crítica na etapa química e apresentado um dos menores tempos de remoção do ligante.

##### 4.6.1 – Análise em MEV

###### a) Análise microestrutural

Para medir o tamanho médio de grãos, usando um programa de analisador de imagens, foi necessário pintar todos os contornos e também os grãos não-inteiros da periferia de cada micrografia com a mesma cor dos poros, devido à restrição do programa, conforme mostrada à direita da Figura 39. Para efetuar essa medida foram computados mais de 500 grãos. Ambas as

aluminas apresentaram um tamanho médio de grão em torno de  $2,0 \mu\text{m}$ . A alumina da mistura comercial, no entanto, apresentou maior dispersão no tamanho de grão por causa da maior distribuição de tamanho de partículas desse pó.

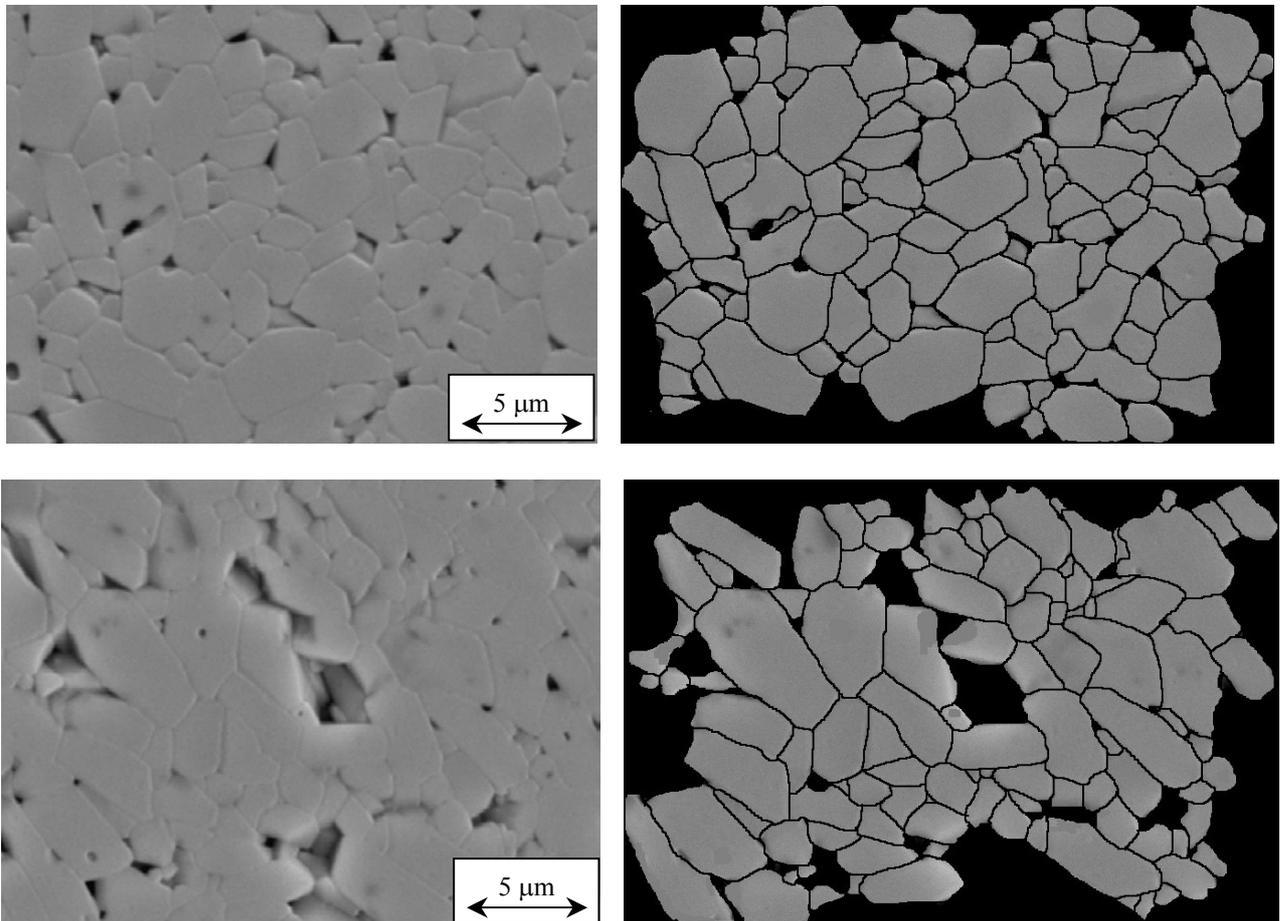


Figura 39 - Microestruturas da alumina A1000 (acima) e da mistura comercial (abaixo) mostrando os grãos (esquerda) e os seus contornos pintados (direita)

O fator de forma dos grãos das aluminas A1000 e da mistura comercial ficou em torno de 0,71 e 0,65, respectivamente. Observando-se um certo grau de orientação dos grãos mostrada na figura 39 ou a morfologia na forma de placa dos grãos mostrada na figura 41, especialmente nas microestruturas da alumina da mistura comercial, levou a supor que houve uma ligeira orientação das partículas durante a moldagem. Esse fenômeno é bem conhecido e têm sido estudados recentemente por Zhang et al (1996), Zhang et al (1997) e Krug et al (2002). Segundo eles, a orientação das partículas se dá na direção paralela à do fluxo da massa dentro da cavidade do molde.

A micrografia da Figura 40 mostra a porosidade das duas aluminas sinterizadas neste trabalho. A alumina da mistura comercial apresentou porosidade relativamente alta, em torno de 7,2%, enquanto a alumina A1000 foi de 3,7%. A grande porosidade apresentada pela alumina da mistura comercial foi provocada durante a remoção térmica, provavelmente, devido à grande plasticidade dessa peça injetada; pois, segundo Shukla e Hill (1989), uma excessiva porosidade é desenvolvida nos materiais que se apresentam plásticos durante o ciclo térmico. Essa também foi a principal responsável pela baixa resistência à flexão, conforme comentada mais adiante.

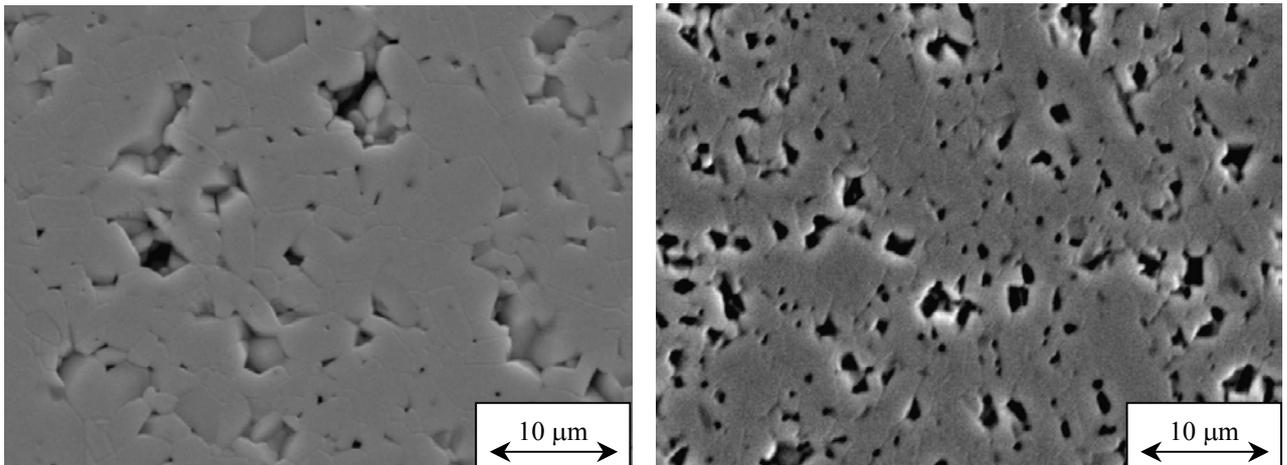


Figura 40 - Micrografia mostrando a porosidade da alumina A1000 (esquerda) e da mistura comercial (direita)

Observe que os poros estão localizados tanto dentro dos grãos como nos seus contornos, sendo nestes em maior proporção. A predominância de poros arredondados na junção dos grãos revela que as peças foram bem sinterizadas (German, 1996).

#### b) Análise de fratura

A fratura em materiais cerâmicos pode ser provocada pelas trincas superficiais, vazios, inclusões ou grãos grandes (Evans, 1982). A fratura em alumina ocorre, geralmente, pela propagação de uma trinca isolada pré-existente. A micrografia de fratura de superfície dos corpos de prova submetidos ao ensaio de flexão mostrou que a propagação de trinca ocorreu intergranularmente para ambos os tipos de alumina (Figura 41). Esse tipo de fratura ocorre quando a tenacidade à fratura nos contornos dos grãos é menor do que no seu interior.

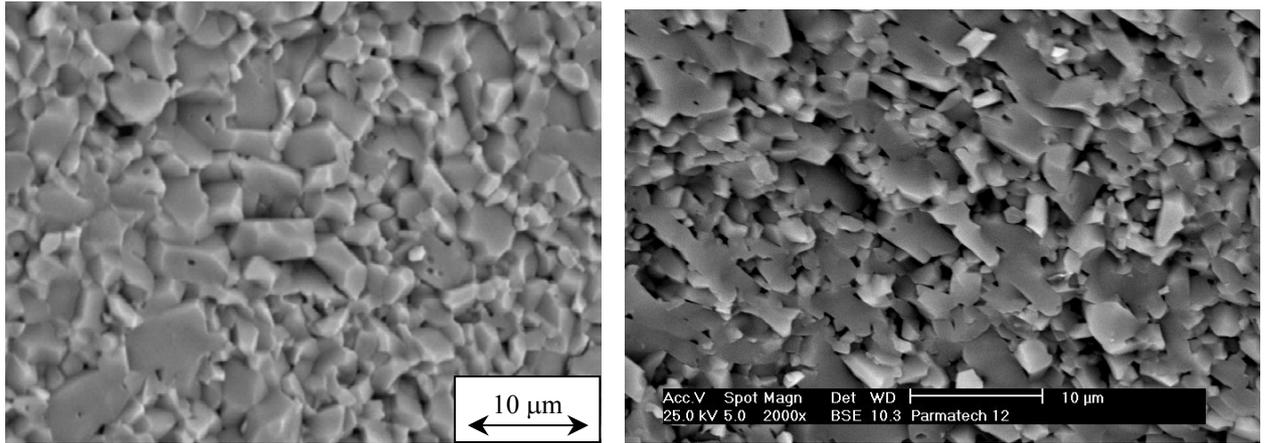


Figura 41 – Fratura intergranular de alumina A1000 (esquerda) e da mistura comercial (direita)

As superfícies fraturadas da alumina A1000 indicaram que as peças apresentavam alguns defeitos que comprometeram a resistência mecânica. A Figura 42 mostra a micrografia da barra de teste que apresentou menor resistência à flexão. Nessa micrografia aparece um conjunto de poros, sendo o maior com aproximadamente 30 µm de diâmetro. Provavelmente eles foram formados durante a injeção pelo aprisionamento de ar.

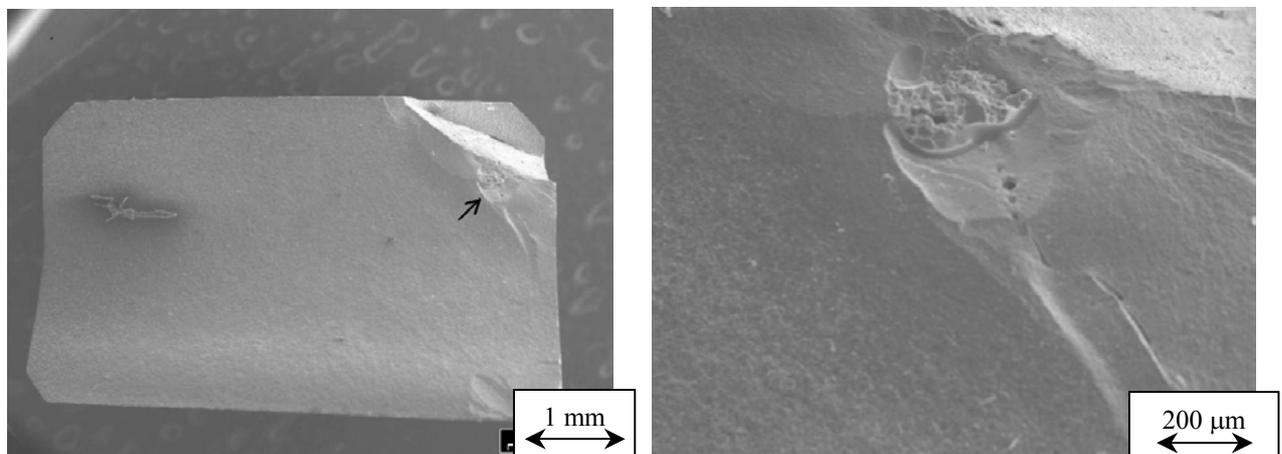


Figura 42 – Micrografia mostrando poros na superfície fraturada da alumina A1000

Para o material da mistura comercial, o MEV revelou a existência de um defeito na região central da superfície da barra fraturada (Figura 43). Esse tipo de defeito, que tem aparecido em algumas amostras desse material, junto com a existência de grande número de poros, contribuíram para comprometer a resistência mecânica. Esse tipo de defeito normalmente é formado durante a injeção, devido à retração térmica do material.

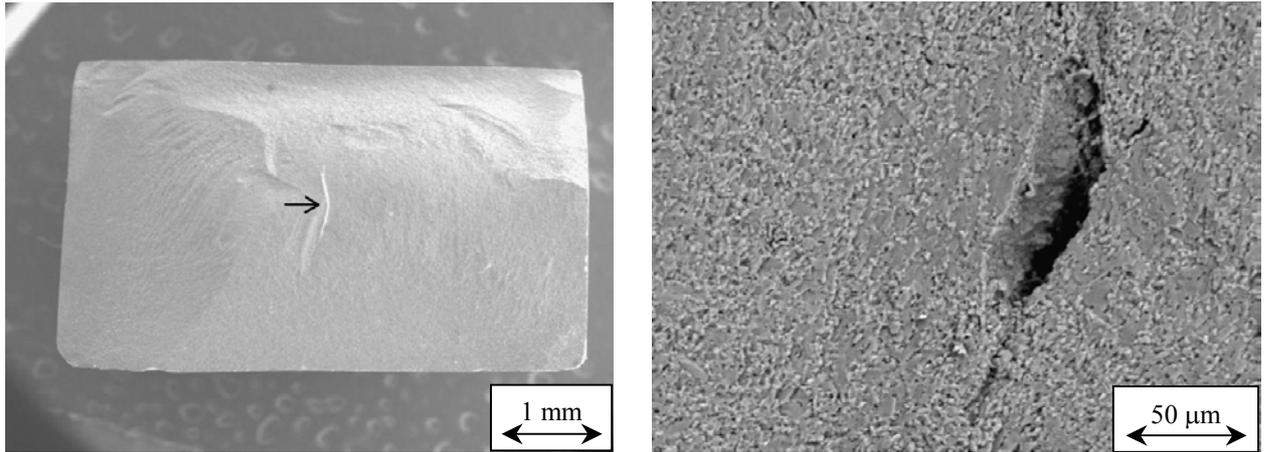


Figura 43– Defeito no centro da barra fraturada da mistura comercial

#### 4.6.2 – Propriedades das peças sinterizadas

As propriedades das peças cerâmicas moldadas por injeção após sinterização, bem como as reportadas na literatura, estão apresentadas na Tabela 12.

Tabela 12 - Propriedades das peças sinterizadas

Propriedades	A1000SG	Comercial	Mutsuddy*	Nogueira <sup>^</sup>	Paul Lin <sup>♦</sup>
Tamanho de pó (μm)	0,5	1,5	1,3	0,5	0,5
Retração linear (%)	14,4 ± 0,3	13,9 ± 0,2	-----	13,0 ± 0,2	-----
Densidade relativa (%)	98,9 ± 0,2	97,2 ± 0,2	97	96 ± 0,6	98,6
Tamanho de grão (μm)	2,06	2,03	13,4	7	-----
Resistência à flexão (MPa)	347 ± 50	258 ± 36	260 ± 53	268 ± 45	266-372
Módulo de Weibull	8,6	7,3	-----	7,0	-----

\*MUTSUDDY, B. C. Powder Metallurgy International, v. 19, n. 2, p. 43-45 (1987)

<sup>^</sup>NOGUEIRA, R. E. F. Q.; EDIRISINGHE, M. J.; GAWNE, D. T. Journal of Materials Science, v. 28, p. 4821-4828 (1993)

<sup>♦</sup>PAUL LIN, S. T. and GERMAN, R. M. Journal of Materials Science, v. 29, p. 5367-5373 (1994)

##### a) Retração linear

Após a sinterização, a peça injetada da alumina A1000SG apresentou uma retração linear ligeiramente maior do que a da mistura comercial, cujos valores estão apresentados na Tabela 12. A

maior retração observada no primeiro decorreu em virtude do uso de um pó mais fino, pois a sinterabilidade é inversamente proporcional ao tamanho de partículas. A retração da alumina A1000 não foi muito maior do que a alumina da mistura comercial, apesar do tamanho médio de partícula ser 3 vezes menor. Isto se explica, em parte, porque o pó da mistura comercial possui uma distribuição de tamanho de partículas um pouco maior que A1000, o que favorece melhor empacotamento das partículas na peça injetada e, conseqüentemente, tende a melhorar sua sinterabilidade.

Os valores encontrados para retração térmica neste trabalho foram maiores do que aquele reportado por Nogueira et al (1993), apesar destes autores terem sinterizado a 1650°C por duas horas. Eles usaram pó de alumina com tamanho médio de partículas equivalente ao do pó da mistura comercial, mas não mencionaram a faixa de distribuição de tamanho de partículas. Portanto, fica difícil de fazer uma comparação quanto à sinterabilidade desses pós. Tal comparação fica mais complicada uma vez que não mencionaram o grau de pureza da alumina e o ciclo de sinterização usado por eles, pois, segundo German (1996), a sinterabilidade da alumina depende, entre outros fatores, do grau de pureza e do ciclo de sinterização usado.

#### b) Densidade

A alumina A1000 apresentou uma densidade relativa ligeiramente maior que a da mistura comercial, sendo de 98,9% e 97,2%, respectivamente. A maior densidade verificada na alumina A1000 foi devido à sua maior sinterização, comentada anteriormente. Conforme apresentada na Tabela 12, a densidade atingida pela alumina A1000 ficou próxima ao valor encontrado por Paul Lin e German (1994).

#### c) Resistência à flexão

A resistência à flexão de materiais de modo geral depende de diversos fatores. Assim, fazer uma comparação da resistência à flexão da alumina, baseando-se apenas no valor médio, não é muito significativa. É necessário levar em consideração um conjunto de dados adicionais, tais como o grau de pureza da alumina (German, 1996), tamanho médio de grãos (German, 1996, Nogueira et al, 1993 e Munro, 1997), porosidade (German, 1996 e Richerson, 1992) e densidade relativa (Mutsuddy, 1987, Munro, 1997 e German, 1996). Analisando por outro aspecto, a resistência

mecânica do material cerâmico é determinada, principalmente, pela presença de inclusões e pelas características físicas das falhas, tais como tamanho, forma, localização e distribuição de defeitos (Mutsuddy, 1995). Além disso, a resistência à flexão determinada pelo método de flexão a quatro pontos, por exemplo, normalmente resulta no menor valor que o de três pontos. Isto porque, no teste de quatro pontos a tensão é distribuída em uma área efetiva maior e assim a probabilidade de uma falha grande sendo exposto às altas tensões é aumentada (Richerson, 1992). No entanto, esse método requer um controle muito preciso do alinhamento das cargas com a superfície da barra de teste (Hoagland et al, 1975).

Glandus e Boch (1984), investigando a influência do número de amostras testadas sobre os valores da resistência média e do módulo de Weibull, concluíram que a resistência média de alumina poderia ser estimada com apreciável precisão usando apenas um conjunto de 10 amostras. Por isso, neste trabalho foram usados 18 corpos de prova. Os valores de resistência à flexão das duas aluminas estão apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 – Resistência à flexão das duas aluminas sinterizadas

Amostras	Resistência à flexão (MPa)		Amostras	Resistência à flexão (MPa)	
	A1000	Mistura comercial		A1000	Mistura comercial
1	251,28	218,91	10	355,18	250,98
2	273,09	220	11	360,85	253,82
3	278,84	221,16	12	366,51	254,08
4	296,12	227,64	13	372,35	256,09
5	308,65	233,14	14	395,02	276,37
6	330,4	233,53	15	396,83	306,63
7	331,22	238,1	16	404,28	313,43
8	351,05	240,54	17	409,63	318,3
9	351,95	242,34	18	420,05	331,42

A resistência média determinada para a alumina da mistura comercial, 258 MPa, equivale aos valores encontrados por Mutsuddy (1987) e Nogueira et al (1993), apresentada na Tabela 12. Interessante notar aqui é que o pó da mistura comercial tem um tamanho médio equivalente àquele usado por Nogueira et al (1993) e, no entanto, atingiu praticamente o mesmo valor de resistência à flexão, apesar destes autores sinterizarem as amostras em uma temperatura e tempo (1650°C por 2h)

superiores aos deste trabalho. O mesmo ocorreu com a alumina A1000 quando comparado ao valor encontrado por Mutsuddy (1987).

O alto valor da resistência à flexão da alumina A1000, 347 MPa, em relação aos valores encontrados por Mutsuddy (1987) e Nogueira et al (1993) é proveniente principalmente de dois fatores: pequeno tamanho médio de grãos e baixa porosidade (comentados no item 4.6.1a). Esses fatores afetam diretamente a resistência à flexão, uma vez que a mesma depende inversamente da porosidade e do tamanho de grão (Passmore et al, 1965). Além desses fatores, a pouca dispersão no tamanho de grãos deve ter contribuído para o aumento da resistência. Segundo Chantikul (1990), a forma alongada dos grãos também pode contribuir para melhorar a resistência. No caso da alumina da mistura comercial, o baixo valor da resistência foi devido, principalmente, a sua alta porosidade. A maior distribuição de tamanho de grãos e o defeito surgido em algumas amostras sinterizadas, como aquele mostrado na Figura 44, também contribuíram para reduzir a sua resistência.

O valor médio da resistência da alumina A1000 é comparável ao maior valor encontrado por Paul Lin e German (1994). Estes autores sinterizaram corpos de prova de quatro formulações a 1600°C por 4 h, usando MgO como ajudante de sinterização. Esse óxido controla o crescimento de grão, deixando-o com tamanho menor e mais uniforme (German, 1996).

Neste contexto, é interessante comparar a resistência à flexão da alumina usada neste trabalho com outros valores obtidos por outras rotas de processamento. Recentemente, Munro (1997) e Shinohara et al (1999) publicaram um valor de 380 MPa e 350 MPa, respectivamente, para amostras prensadas isostaticamente à quente. Munro obteve esse valor sinterizando a alumina a 1700°C por duas horas, atingindo uma densidade relativa superior a 98%, com ~5 µm de tamanho médio de grãos. Shinohara et al, por sua vez, sinterizaram a 1590°C por 2 h, obtendo uma densidade de 98%. Os materiais moldados por injeção normalmente resultam no menor valor de resistência à flexão devido à grande porosidade causada na etapa de remoção de ligante. Assim, a alumina A1000 apresentou um alto valor da resistência à flexão, comparável aos melhores resultados já publicados na literatura. Essa resistência poderia ter melhorado ainda mais se utilizassem aditivos de sinterização e otimizassem o ciclo de sinterização, a fim de controlar o crescimento de grão.

#### d) Estatística de Weibull

Os gráficos da Figura 44 foram construídos com os valores da resistência à flexão das duas aluminas sinterizadas apresentada na Tabela 13, usando para isso a forma logarítmica da equação (11). O módulo de Weibull ( $m$ ) foi determinado a partir da inclinação da reta desse gráfico.

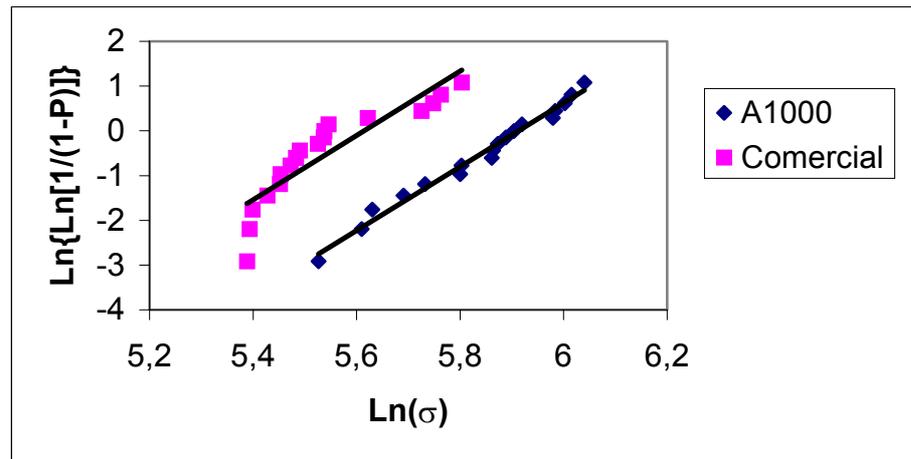


Figura 44 – Diagrama de Weibull das duas aluminas sinterizadas

A partir da Figura 44, obteve-se o valor de  $m \sim 8,6$  para alumina A1000 e de  $m \sim 7,3$  para alumina da mistura comercial. Analisando-se a curva na mistura comercial, pode-se evidenciar claramente duas categorias de fratura: a normal e devido ao defeito interno. Esta última é representada pelos pontos à esquerda, no início da curva. A fratura normal é representada pela maioria dos pontos dessa curva.

O baixo valor do módulo de Weibull é decorrente principalmente da existência de algum tipo de falha nas amostras usadas nesta investigação, conforme discutida na seção 4.6.1b. Recentemente, Shinohara et al (1999) conseguiram um alto valor de módulo de Weibull,  $m = 33$ , para alumina prensada isostaticamente. Nogueira et al (1993), mencionaram que alguns produtos cerâmicos comerciais possuem um valor de "m" na faixa de 15-20. Porém, esses valores referem-se aos ensaios de flexão realizadas em barras pequenas, obtidas por prensagem isostática a frio, e que têm sido cuidadosamente polidas. No entanto, o valor de "m" normalmente fica em torno de 10 para as barras de alumina moldadas por injeção com tratamento superficial usando apenas lixas finas (Nogueira et al, 1993).

## Capítulo 5 - CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos e nas observações feitas no decorrer desta pesquisa podem ser apresentadas as seguintes conclusões:

### 1) Quanto à formulação de ligante:

(i) O ácido esteárico é eficaz como surfactante apenas em misturas em que o polímero tem fraca interação com a superfície da alumina. Se a interação polímero-alumina for forte, esse ácido funciona como lubrificante externo na mistura;

(ii) Uma relação de 25:1 de alumina/AE em volume é suficiente para recobrir a totalidade da superfície da alumina A1000 e reduzir significativamente a viscosidade da sua suspensão;

(iii) A partir das análises dos espectros de infravermelho e das viscosidades, comprovou que a mistura inicial de ácido esteárico com a alumina a 130°C não traz nenhuma melhoria quanto à adsorção do ácido na superfície da alumina;

(iv) Estudos reológicos confirmaram que a mistura contendo o sistema P-PP-AE é mais apropriada para a moldagem de alumina do que a que contém EVA ou PE e

(v) Baixos teores de parafina na mistura melhoram a sua homogeneidade e a plasticidade das peças injetadas.

### 2) Quanto à moldagem:

(i) Misturas formuladas com baixos teores de parafina requerem altas pressões e temperaturas de injeção, visto que as mesmas são mais viscosas;

(ii) A aplicação de altas pressões de injeção geram trincas nas peças durante a moldagem em consequência do surgimento das tensões residuais internas e

(iii) Em misturas contendo alto teor de parafina, deve-se tomar cuidado para não usar elevadas temperaturas de injeção, a fim de evitar a formação de bolhas nas peças, devido à decomposição dos componentes do ligante de baixo peso molecular.

### 3) Quanto à remoção de ligante:

(i) Peças com alto teor de parafina requerem uma taxa muito baixa de aquecimento durante a remoção em solvente, para evitar a formação de bolhas. Isso acarreta um longo tempo total de remoção, apesar de que, durante a remoção térmica, possam ser usadas taxas mais elevadas. Por

outro lado, baixo teor de parafina na mistura reduz bastante o tempo de remoção na etapa química, porém, na etapa térmica requer um tempo maior;

(ii) As bolhas formadas durante a remoção química desaparecem no estágio final de remoção química ou logo após a peça ser retirada do hexano, deixando, no lugar, trincas internas, que se intensificam durante a sinterização;

(iii) O tempo total de remoção de ligante das peças com teor intermediário de parafina P/PP = 1:1 foi ligeiramente menor que o das P/PP = 2:3 e 1:3. Entretanto, as peças com maior teor de parafina (P/PP = 3:1) demoram aproximadamente o dobro de tempo daquela (P/PP = 1:1) e

(iv) Durante a remoção térmica, apenas trincas foram observadas nas peças contendo polipropileno quando se ultrapassam taxas máximas de aquecimentos. Nas peças da mistura comercial, formavam-se bolhas logo no início da decomposição dos polímeros, possivelmente devido à sua maior plasticidade.

4) Quanto às propriedades físicas e mecânicas das peças sinterizadas:

(i) Ambas as aluminas atingiram alta densidade relativa, sendo 98,9% para A1000 e 97,2% para a alumina da mistura comercial;

(ii) A alumina da mistura comercial apresentou quase o dobro, (7,2%), da porosidade da alumina A1000, (3,7%). Essa alta porosidade foi provocada, provavelmente, por causa da sua grande plasticidade e

(iii) De modo geral, ambas as aluminas apresentaram bons resultados, sendo que a resistência à flexão da alumina A1000 foi bem superior à da mistura comercial, 347 MPa e 258 MPa, respectivamente. O alto valor dessas resistências é devido, principalmente, ao pequeno tamanho de grão apresentado por essas aluminas.

5) Quanto ao pó:

(i) A alumina A1000 apresentou características bastante favoráveis ao processo de moldagem de pós por injeção, com excelente compatibilidade entre o pó e o ligante selecionado, demonstrando grande potencial para utilização industrial.

## CONTRIBUIÇÕES

As contribuições do presente trabalho podem ser resumidas nos seguintes pontos:

(i) De um modo geral, este trabalho contribuiu para o melhor entendimento de como as diversas etapas de moldagem de pós por injeção influenciam tanto no tempo do processo como na qualidade do produto final;

(ii) Analisando o comportamento da viscosidade das suspensões dos três sistemas:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -P-PP-AE,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -P-PE-AE e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -P-EVA-AE, verificou-se que o ácido esteárico age como surfactante quando o ligante interage fracamente com a superfície da alumina. Se o ligante tem uma forte interação com a superfície da alumina o ácido não consegue substituir a ligação polímero-alumina. Assim, o ácido esteárico fica disperso na mistura, funcionando como lubrificante externo;

(iii) A máxima redução da viscosidade de mistura empregando o ácido esteárico é obtida quando este recobrir totalmente a superfície da alumina. Assim, para verificar a efetividade de adsorção do ácido esteárico na superfície da alumina, foram preparadas misturas por duas rotas distintas: a mistura seqüenciada e a mistura simultânea. Porém, a partir das análises dos espectros de infravermelho e das curvas da viscosidade, constatou-se que a mistura inicial do ácido esteárico com a alumina a  $130^\circ\text{C}$  não melhorou o grau de adsorção do ácido à superfície da alumina, quando comparada com a mistura simultânea de todos os componentes da mistura. A seguinte justificativa foi dada para esse fato: como a mistura final ocorreu a  $180^\circ\text{C}$  (para o sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -P-PP-AE), as moléculas livres do ácido acabaram reagindo com a alumina durante o processo de mistura, devido ao caráter polar de ambos os componentes. Portanto, a mistura inicial de ácido esteárico com a alumina não traz nenhuma vantagem, em relação à mistura simultânea, quanto à efetividade de adsorção do ácido e

(iv) Otimizou-se a remoção de ligante para quatro formulações preparadas com o sistema de ligante P-PP-AE, com diferentes teores de parafina, empregando-se a técnica de remoção por solvente seguida da térmica. As peças com maior teor de parafina (relação P/PP = 3:1 em volume) exigiram um longo tempo de remoção na etapa química, por causa da necessidade de uma baixa taxa de aquecimento, para evitar a formação de bolhas. As bolhas eram formadas por causa da expansão da parafina gelificada, antes de se dissolver no hexano. Também se verificou que as bolhas formadas durante a remoção no hexano desaparecem logo após o resfriamento da peça, deixando trincas internas. Por outro lado, as peças com menor teor de parafina (P/PP = 1:3) poderiam ser submetidas a uma taxa de aquecimento de até 20 vezes maior. Na etapa de remoção

térmica, permitiu-se o uso de taxas maiores de aquecimento visto que os canais, gerados na etapa anterior, facilitavam a difusão do ligante remanescente. Assim, as peças com maior teor de parafina poderiam ser submetidas a uma taxa de aquecimento de até 5°C/min, na faixa crítica de temperatura, sem causar defeitos macroscópicos. Já as de menor teor de parafina, a taxa máxima foi 5 vezes menor. Esta menor taxa de aquecimento se justifica pelo fato da existência de maior quantidade de ligante remanescente nas peças após a remoção no hexano. A aplicação de taxas muito elevadas de aquecimento gerou trincas nas peças. Esse defeito era originado pela rápida evolução dos produtos de degradação do polipropileno, que provocavam uma rápida expansão nas peças. Desse estudo, concluiu-se que o menor tempo total de remoção se verificou nas peças com teor intermediário de parafina, ou seja, 1:1 de relação P/PP.

## SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

As seguintes propostas são sugeridas para futuros trabalhos:

(i) Fazer um estudo sistemático das interações entre os componentes do ligante e ligante-alumina, visando uma melhor compreensão da influência de cada um dos elementos na viscosidade da mistura;

(ii) Empregar outras seqüências de adição dos elementos na mistura para uma compreensão mais clara do tipo e do grau de interação do ácido esteárico com a superfície de diferentes tipos de pós e também de sistemas de ligante;

(iii) Estudar misturas com ligantes hidrossolúveis ou à base de água, para evitar possíveis acidentes com o uso de solventes orgânicos;

(iv) Analisar os comportamentos reológicos das misturas preparadas com pós de alumina mais grossos para aplicação em moldagem por injeção de baixa pressão;

(v) Estudar métodos alternativos de remoção de ligante, como, por exemplo, o emprego de reator de plasma, para reduzir ainda mais o tempo de remoção de ligante de material cerâmico e

(vi) Otimizar o ciclo de sinterização da alumina e usar aditivos para controlar a microestrutura e melhorar as propriedades do produto final.

## REFERÊNCIAS

- AGARWALA, M. K.; PATTERSON, B. R. and CLARK, P. E. Rheological behavior of powder injection molding model slurries. *Journal of Rheology*, v. 36, n. 2, p. 319-334, 1992.
- ANGERMAN, H. H. and VAN DER BIEST, O. Low temperature debinding kinetics of two-component model systems. *The International Journal of Powder Metallurgy*, v. 29, n. 3, p. 239-250, 1993.
- ANGERMAN, H. H. and VAN DER BIEST, O. Removal of low molecular weight components in thermal debinding of MIM compacts. *The International Journal of Powder Metallurgy*, v. 30, n. 4, p. 445-452, 1994.
- BANDYOPADHYAY, G. and FRENCH, K. W. Effects of powder characteristics on injection molding and burnout cracking. *American Ceramic Society Bulletin*, v. 73, p. 107-114, 1994.
- BARONE, M. R. and ULICNY, J. C. Liquid-phase transport during removal of organic binders in injection-molded ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 73, n. 11, p. 3323-3333, 1990.
- BILLMEYER, F. W. Jr. *Textbook of polymer science*, John Wiley & Sons, Inc., N.Y., p. 151-152, 1984.
- BLOEMACHER, M. and WEINAND, D. Catamold – A new direction for powder injection molding. *Journal of Materials Processing Technology*, v. 63, p. 918-922, 1997.
- BRUMATI, P. A. Utilização de ceras naturais no processo de moldagem de cerâmicas por injeção. *Dissertação de mestrado apresentada na UFSCar*, 1995.
- CALVERT, M. and CIMA, P. Theoretical models for binder burnout. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 73, n. 3, p. 575-579, 1990.

CHAN, T.-Y. and LIN, S.-T. Effects of stearic acid on the injection molding of alumina. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 78, n. 10, p. 2746-2752, 1995.

CHANTIKUL, P.; BENNISON, S. J. and LAWN B. R. Role of grain size in the strength and R-curve properties of alumina. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 73, n. 8, p. 2419-2427, 1990.

CHARTIER, T.; FERRATO, M. and BAUMARD, J. F. Supercritical debinding of injection molded ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 78, n. 7, p. 1787-1792, 1995.

CHONG, J. S.; CHRISTIANSEN, E. B. and BAER, A. D. Rheology of concentrated suspensions. *Journal Applied Polymer Science*, v. 15, p. 2007-2021, 1971.

CIMA, M. J.; LEWIS, J. A. and DEVOE, A. D. Binder distribution in ceramic greenware during thermolysis. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 72, n. 7, p. 1192-1199, 1989.

DUBUS, M. and BURLET, H. Rheological behaviour of a polymer ceramic blend. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 17, p. 191-196, 1996.

EDIRISINGHE, M. J. and EVANS, J. R. G. Review: Fabrication of engineering ceramics by injection moulding I. Materials selection. *International Journal High Technology Ceramics*, v. 2, p. 1-31, 1986a.

EDIRISINGHE, M. J. and EVANS, J. R. G. Review: Fabrication of engineering ceramics by injection moulding II. Techniques. *International Journal High Technology Ceramics*, v. 2, p. 249-278, 1986b.

EDIRISINGHE, M. J. and EVANS, J. R. G. Compounding ceramic powders prior to injection moulding. *Proceedings British Ceramic Society*, v. 38, p. 67-80, 1986c.

EDIRISINGHE, M. J. and EVANS, J. R. G. Rheology of ceramic injection moulding formulations. *Transaction and Journal of the British Ceramic Society*, v. 86, p. 18-22, 1987a.

EDIRISINGHE, M. J. and EVANS, J. R. G. Properties of ceramic injection moulding formulations, part 1: melt rheology. *Journal of Materials Science*, v. 22, p. 269-277, 1987b.

EDIRISINGHE, M. J. and EVANS, J. R. G. Systematic development of the ceramic injection moulding process. *Materials Science and Engineering*, A109, p. 17-26, 1989.

EDIRISINGHE, M. J. Removal of organic binder from molded ceramic bodies. *Proceedings British Ceramic Society*, v. 45, p. 109-122, 1990.

EDIRISINGHE, M. J. The effect of processing additives on the properties of a ceramic-polymer formulation. *Ceramics International*, v. 17, p. 89-96, 1991.

EVANS, J. R. G. Structural reliability: a processing-dependent phenomenon. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 65, p. 127-137, 1982.

EVANS, J. R. G. Injection moulding of fine ceramics. *Advanced Ceramic Processing and Technology – Processing of Ceramics*, Part I, Ed. Noyes, p. 215-254, 1990.

EVANS, J. R. G. and EDIRISINGHE, M. J. Interfacial factors affecting the incidence of defects in ceramic moulding. *Journal of Materials Science*, v. 26, p. 2081, 1991.

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.

FARRIS, R. J. Prediction of the viscosity of multimodal suspensions from unimodal viscosity data. *Transaction of the Society of Rheology*, v. 12, p. 281-301, 1968.

FOWKES, F. M.; TISCHLER, D. O.; WOLFE, J. A.; LANNIGAN, L. A.; ADEMU-JOHN, C. M. and HALLIWELL, M. J. Acid-base complexes of polymers. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, v. 22, p. 547-566, 1984.

FOWKES, F. M. Dispersions of ceramic powders in organic media; p. 411-421 in *Ceramic Powder Science*, Edited by G. L. Messing, K. S. Kazdiyasi, J. W. McCauley, and R. A. Harber. American Ceramic Society, Columbus, OH, 1987.

GERMAN, R. M. Theory thermal debinding. *Journal Powder Metallurgy*, v. 23, n. 4, p. 237-245, 1987.

GERMAN, R. M. Technological barriers and opportunities in powder injection molding. *Powder Metallurgy International*. v. 25, n. 4, p. 165-169, 1993.

GERMAN, R. M. Homogeneity effects on feedstock viscosity in powder injection molding. *Journal of the American Ceramic Society*. v. 77, n. 1, p. 283-285, 1994.

GERMAN, R. M. *Sintering theory and practice*. John Wiley & Sons, Inc., N.Y., 1996.

GERMAN, R. M. and BOSE, A. *Injection molding of metals and ceramics*, 1 ed., Metal Powder industries Federation, Princeton, NJ, 1997.

GERMAN, R. M and CORNWALL, R. G. Worldwide market and technology for powder injection molding. *The International Journal of Powder Metallurgy*, v. 33, n. 4, 1997.

GERMAN, R. M and CORNWALL, R. G. Powder injection molding: year 2000 market and industry report. *The International Journal of Powder Metallurgy*, v. 37, n. 1. 2001.

GLANDUS, J. C. and BOCH, P. Uncertainty on the mean strength and Weibull's modulus of an alumina batch as a function of the number of samples. *Journal of Materials Science Letters*, v. 3, p. 74-76, 1984.

GONÇALVES, A. C. Metallic powder injection molding using low pressure. *Journal of Materials Processing Technology*, v. 118 (1-3), p. 193-198, 2001.

HOAGLAND, R. G.; MARSHAL, C. W. and DUCKWORTH. Reduction of errors in ceramic bend tests. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 59, n. 5-6, p. 189-192, 1975.

- HOWARD, K. E., LAKEMAN, C. D. E., and PAYNE, D. A. Surface chemistry of various poly(vinyl butyral) polymers adsorbed onto alumina. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 73, n. 8, p. 2543-2546, 1990.
- HSU, C.-K.; LEE, J.-S. and JAW, K.-S. Decomposition of binder from a ceramic injection molding sample. *Thermochimica Acta*, v. 367-368, p. 335-338, 2001.
- HUANG, M.-C. and TAI, C.-C. The effective factors in the warpage problem of an injection-molded part with a thin shell feature. *Journal of Materials Processing Technology*, v. 110, n. 1, p. 1-9, 2001.
- HUNT, K. N.; EVANS, J. R. G. and WOODTHORPE, J. The influence of mixing route on the properties of ceramic injection moulding blends. *Transaction and Journal of the British Ceramic Society*, v. 87, p. 17-21, 1988.
- HUNT, K. N.; EVANS, J. R. G.; MILLS, N. J. and WOODTHORPE, J. Computer modeling of the origin of defects in ceramic injection moulding. *Journal of Materials Science*, v. 26, p. 5229-5238, 1991.
- HUZZARD, R. J. and BLACKBURN, S. A water-based system for ceramic injection. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 17, p. 211-216, 1997.
- HWANG, K. S. and TSOU, T. H. Thermal debinding of powder injection molded parts: observations and mechanisms. *Metallurgical Transactions A*, v. 23A, p. 2775-2782, 1992.
- HWANG, K. S. and HSIEH, Y. M. Comparative study of pore structure evolution during solvent and thermal debinding of powder injection molded parts. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 27A, p. 245-253, 1996.
- JOHNSON, K. P. Process for fabricating parts from particulate material. *United States Patent*: 4,765,950. August 23, 1988.
- JUSTINO, J. G.; RESENDE, L. M.; FREDEL, M. C.; WENDHAUSEN, P. A. P.; CUNHA NETO, J. A.; B.; RISTOW JR, W. and KLEIN, A. N. Powder injection molding: A comparison of two

debinding procedures based on solvent extraction. In: *First International Latin-American Conference on Powder Metallurgy - Águas de Lindóia*, 1997.

KIPPHUT, C. M. and GERMAN, R. M. Powder selection for shape retention in powder injection molding. *The International Journal of Powder Metallurgy*, v. 27, n. 2, p. 117-124, 1991.

KLEIN, A. N.; MUZART, J. L.; SOUZA, A. R.; FREDEL, M. C.; WENDHAUSEN, P. P. e NASCIMENTO, R. M. Processo de remoção por plasma de ligantes. 1999. *Patente: Privilégio e Inovação*. N. PI 9901512-9, "Processo de remoção por plasma de ligantes". 27 de maio de 1999. (Depósito).

KRUG, S.; EVANS, J. R. G. and TER MAAT J. H. H. Jetting and weld lines in ceramic injection moulding. *Transactions and Journal of the British Ceramic Society*, v. 98, n. 4, p. 178-181, 1999a.

KRUG, S.; EVANS, J. R. G. and TER MAAT J. H. H. The aectiology of defects in large ceramic moulding. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 82, p. 2094-2100, 1999b.

KRUG, S.; EVANS, J. R. G. and TER MAAT J. H. H. Residual stresses and cracking in large ceramic injection mouldings subjected to different solidification schedules. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 20, p. 2535-2541, 2000.

KRUG, S.; EVANS, J. R. G. and TER MAAT J. H. H. Transient effects during catalytic binder removal in ceramic injection moulding. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 21, p. 2275-2283, 2001.

KRUG, S.; EVANS, J. R. G. and TER MAAT J. H. H. Differential sintering in ceramic injection moulding: particle orientation effects. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 22, n. 2, p. 173-181, 2002.

KRUPA, J. and LUYT, A. S. Thermal properties of polypropylene/wax blends. *Thermochimica Acta*, v. 372, n. 1-2, p. 137-141, 2001.

KWEI, T. K.; PEARCE, E. M.; REN, F. and CHEN, J. P. Hydrogen bonding in polymer mixtures. *Journal of Polymer Science, part B: Polymer Physics*, V. 24, p. 1597-1609, 1986.

- LEWIS, J. A. Binder removal from ceramics. *Annual Reviews Materials Science*, v. 27, p. 147-173, 1997.
- LII, D.-F.; HUANG, J.-L. and WU, B.-S. Optimisation of injection moulding process for silicon nitride components. *Powder metallurgy*, v. 39, n. 4, p. 291-295, 1996.
- LIN, S. T. and GERMAN, R. M. Extraction debinding of injection molded parts by condensed solvent. *Powder Metallurgy International*, v. 21, n. 5, p. 19-24, 1989.
- LIN, S. T. and GERMAN, R. M. Interaction between binder and powder in injection moulding of alumina. *Journal of Materials Science*, v. 29, p. 5207-5212, 1994.
- LIN, H.-K and HWANG, K.-S. In situ dimensional changes of powder injection-molded compacts during solvent debinding. *Acta Materials*, v. 46, n. 12. p 4303-4309, 1998.
- LINDQVIST, K., CARLSTROM, E., PERSSON, M., and CARLSSON, R. Organic silanes and titanates as processing additives for injection molding of ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 72, n. 1, p. 99-103, 1989.
- LIU, D-Mo and TSENG, W. J. Influence of debinding rate, solid loading and binder formulation on the green microstructure and sintering behaviour of ceramic injection mouldings. *Ceramics International*, v. 24, p. 471-481, 1998.
- LIU, D-Mo and TSENG, W. J. Binder removal from injection moulded zirconia ceramics. *Ceramics International*, v. 25, p. 529-534, 1999.
- MANGELS, J. A. and WILLIAMS, R. M. Injection molding ceramics to high green densities. *Ceramic Bulletin*, v. 62, n. 5, p. 601-606, 1983.
- MANGELS, J. A. and TRELA, W. Ceramics components by injection molding. *Advances in ceramics*, v. 9, Ed. J. Mangels, American Ceramic Society, Columbus, Ohio, p. 220-233, 1984.
- MANGELS, J. A. Low-pressure injection molding. *American Ceramic Society Bulletin*, v. 73, n. 5, p. 37-41, 1994.

MARKHOFF, C. J.; MUTSUDDY, B. C. and LENNON, J. W. A method for determining critical ceramic powder volume concentration in the plastic forming of ceramic mixes. *American Ceramic Society*, p. 246-250 in *Forming of Ceramics*, 1986.

MATAR, S. A., EDIRISINGHE, M. J., EVANS, J. R. and TWIZELL, E. H. The effect of porosity development on the removal of organic vehicle from ceramic or metal mouldings. *Journal Material Research*, v. 8, p. 617-625, 1993.

MATAR, S. A., EDIRISINGHE, M. J., EVANS, J. R., TWIZELL, E. H. and SONG, J. H. Modeling the removal of organic vehicle from ceramic or metal mouldings: the effect of gas permeation on the incidence of defects. *Journal of Materials Science*, v. 30, p. 3805-3810, 1995.

MENKE, K.; MERZ, L. and HELFRICH, M. Binder for metal or ceramic powder. *United States Patent*: 5,098,942, March 24, 1992.

MILLÁN, A. J.; BRAVO, M.; MORENO, R. and NIETO, M. I. Moldeo por inyección a baja presión de suspensiones cerámicas. *Cerámica y Vidrio*, v. 38, n. 2, p. 93-99, 1999.

MILLÁN, A. J.; MORENO, R. and NIETO, M. I. Aqueous injection moulding of alumina using agarose. *Materials Letters*, v. 47, n. 6, p. 324-328, 2001.

MOONEY, M. The viscosity of a concentrated suspension of spherical particles. *Journal of Colloid Science*, v. 6, p. 162-170, 1951.

MUNRO, R. G. Evaluated material properties for a sintered  $\alpha$ -alumina. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 80, n. 8, p. 1919-1928, 1997.

MUTSUDDY, B. C. Influence of powder characteristics on the rheology of ceramic injection molding mixtures. *Proceedings British Ceramic Society*, v. 33, p. 117-137, 1983a.

MUTSUDDY, B. C. Injection molding paves way to ceramic engine parts. *Journal Industrial Research and Devices*, v. 25, p. 76-80, 1983b.

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

MUTSUDDY, B. C. Injection molding. *Engineered Materials Handbook, Ceramics and Glasses*, v. 4, ASM international, 1991.

MUTSUDDY, B. C. and FORD, R. G. *Ceramic injection molding, 1 ed.*, Materials Technology Series, Chapman & Hall, NY, 1995.

NOGUEIRA, R. E. F. Q.; EDIRISINGHE, M. J. and GAWNE, D. T. Selection of a powder for ceramic injection moulding. *Journal of Materials Science*, v. 27, p. 6525-6531, 1992.

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.

NOGUEIRA, R. E. F. Q. Potencialidades e particularidades do processo de moldagem de pós cerâmicos por injeção. *COBEM*, 1994.

NOVAK, S.; VIDOVIC, K.; SAJKO, M. and KOSMAC, T. Surface modification of alumina powder for LPIM. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 17, p. 217-223, 1997.

ODRIOZOLA, A.; OCHOA, I. and GUTIERREZ, M. Moldeo por inyección de cerámicas. *Cerámica y Vidrio*, v. 33, n. 5, p. 267-271, 1994.

PASSMORE, E. M.; SPRIGGS, R. M. and VASILOS, T. Strength-grain size-porosity relations in alumina. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 48, n.1, p. 1-7, 1965.

PAUL LIN, S. T. and 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.

PELTSMAN, I. and PELTSMAN, M. Low pressure moulding of ceramic materials. *Interceram*, v. 4, 1984.

PHILLIPS, K. M. and WIGHTMAN, J. P. Adsorption from binary solutions of polar n-decyl derivatives and heptane onto alumina. *Journal of Colloid Interface Science*, v. 108, n. 2, p. 495-502, 1985.

PINWILL, I. E.; EDIRISINGHE, M. J. and BEWIS, M. J. Development of temperature-heating rate diagrams for the pyrolytic removal of polymer used for powder injection molding. *Journal of Materials Science*, v. 27, p. 4381-4388, 1992.

PUGH, R. J. Surface acidity/basicity of  $\alpha$ -SiC, ZrO<sub>2</sub>,  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Powder Science III. Edited by G. L. Messing, S. Hirano, and H. Hausner. *American Ceramic Society*, Columbus, Ohio, 1990.

PUJARI, V. K. Effect of powder characteristics on compounding and green microstructure in the injection molding process. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 72, n. 10, p. 1981-1984, 1989.

RAK, Z. S. New trends in powder injection moulding. *Forum of Technology*, v. 75, n. 9, p. 19-26, 1998.

RAMAN, R.; SLIKE III, W. and GERMAN, R. M. Experimental evaluation of the mixing process for the preparation of feedstock for powder injection molding. *Ceramic Engineering Science Procedure*, v. 14, n. 11-12, p. 166-186, 1993.

RICHERSON, D. W. *Modern Ceramic Engineering*, 2<sup>nd</sup> ed., Marcel Dekker, Inc, p. 489-509, 1992.

RIVER, D. Method of injection molding powder metal parts, *United States Patent*: 4,113,480, 1978.

SAITO, K.; TANAKA, T. and HIBINO. Injection molding composition, T. *United Kingdom Patent* 1.426.317, 1976.

SANTOS, M. A. Estudo da remoção de ligantes orgânicos em amostras produzidas por injeção de pós metálicos usando descargas elétricas. *Tese* apresentada na UFSC em 06/12/2002.

SARKAR, N. and GREMINGER, G. K. Methylcellulose polymers as multifunctional processing aids in ceramics. *American Ceramic Society Bulletin*, v. 62, n. 11, p. 1280-1284 and 1288, 1983.

SCHWARTZWALDER, K. Injection molding of ceramic materials. *American Ceramic Society Bulletin*, v. 28, n. 11, p. 459-461, 1949.

SHAW, H. M.; NOGUEIRA, R. E. F. Q. and EDIRISINGHE, M. J. Effect of powder characteristics on the ceramic injection moulding process. *Ceramic Science*, v. III, p. 542-552, 1990.

SHINOHARA, N.; OKUMIYA, M.; HOTA, T.; NAKAHIRA, K.; NAITO, M. and UEMATSU, K. Formation mechanisms of processing defects and their relevance to the strength in alumina ceramics made by powder compaction process. *Journal of Materials Science*, v. 34, p. 4271-4277, 1999.

SHIVASHANKAR, T. S. and GERMAN, R. M. Effective length scale for predicting solvent-debinding times of components produced by powder injection molding. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 82, n. 5, p. 1146-1152, 1999.

SHUKLA, V. N. and HILL, D. C. Binder evolution from powder compacts: thermal profile for injection-molded articles. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 72, n. 10, p. 1797-1803, 1989.

STANGLE, G. C. and AKSAY, I. A. Simultaneous momentum, heat and mass transfer with chemical reaction in a disordered porous medium: application to binder removal from a ceramic green body. *Chemical Engineering Science*, v. 45, n. 7, p. 1719-1731, 1990.

SUN, Y. N.; SACKS, M. D. and WILLIAMS, J. W. Pyrolysis behavior of acrylic polymer and acrylic polymer/ceramic mixtures in *Ceramic Powder Science II*, v. 1, Part A., p. 538-548, Edited by G. L. Messing, E. R. Fuller, Jr., and H. Hausner. American Ceramic Society, Columbus, OH, 1988.

TER MAAT, J. H. H. and WOHLFROMM, H. Ceramic injection moulding – from niches to riches. In: *First European Symposium on Powder Injection Moulding*, Munich, October 15-16, 1997.

THOMAS, M. S. and EVANS, J. R. G. Non-uniform shrinkage in ceramic injection-moulding. *Transactions and Journal of the British Ceramic Society*, v. 87, p. 22-26, 1988.

TRUNEC, M. and CIHLÁR. Thermal removal of multicomponent binder from ceramic injection mouldings. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 22, n. 13, p. 2231-2241, 2002.

TSAI, D.-S. and CHEN, W.-W. Solvent debinding kinetics of alumina green bodies by powder injection molding. *Ceramics International*, v. 21, p. 257-264, 1995.

TSENG, W. J. Effect of moulding pressure on sink-mark defects of injection-moulded ceramics. *Journal of Materials Science Letters*, v. 16, p. 766-768, 1997.

TSENG, W. J. and CHIANG. Influence of molding variables on defect formation and mechanical strength of injection-molded ceramics. *Journal of Materials Processing Technology*, v. 84, n. 1-3, p. 229-235, 1998.

TSENG, W. J. and LIU, D.-M. Effect of processing variables on warping behaviours of injection-moulded ceramics. *Ceramics International*, v. 24, p. 125-133, 1998.

TSENG, W. J.; LIU, D.-M. and HSU, C.-K. Influence of stearic acid on suspension structure and green microstructure of injection-molded zirconia ceramics. *Ceramics International*, v. 25, n. 2, p. 191-195, 1999.

TSENG, W. J. Influence of surfactant on rheological behaviors of injection-molded alumina suspensions. *Materials Science and Engineering A*, v. 289, n. 1-2, p. 116-122, 2000a.

TSENG, W. J. Warping evolution of injection-molded ceramics. *Journal of Materials Processing Technology*, v. 102, p. 14-18, 2000b.

VETTER, R.; van den BRAND HORNINGE, W, R.; VERVOORT, P. J.; MAJEWSKA-GLABUS, I.; ZHUANG, L. Z. and DUSZCZYK, J. Square root wick debinding model for powder injection molding. *Powder Metallurgy*, v. 37, n. 4, 1994a.

VETTER, R.; SANDERS, M. J.; MAJEWSKA.-GLABUS, I.; ZHUANG, L. Z. and DUSZCZYK, J. Wick-debinding in powder injection molding. *The International Journal of Powder Metallurgy*, v. 30, n. 1, p. 115-124, 1994b.

WEI, T.-S. and GERMAN, R. M. Two-stage fast debinding of injection molding powder compacts. *United States Patent: 5,028,367*, July 2, 1991.

WIECH, Jr. Manufacture of parts from particulate material. *United States Patent: 4,197,118*, April 8, 1980.

WIECH, Jr. Method for rapidly removing binder from a green body. *United States Patent: 4,661,315*, April 28, 1987.

WOODTHORPE, J.; EDIRISINGHE, M. J. and EVAN, J. R. G. Properties of ceramic molding formulations III: Polymer removed. *Journal of Materials Science*, v. 24, p. 1038-1048, 1989.

WRIGHT, J. K.; EVANS, J. R. G. and EDIRISINGHE, M. J. Degradation of polyolefin blends used for ceramic injection moulding. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 72, p. 1822-1828, 1989.

WRIGHT, J. K. and EVANS, J. R. G. Removal of organic vehicle from moulded ceramic bodies by capillary action. *Ceramics International*, v. 17, p. 79-87, 1991a.

WRIGHT, J. K. and EVANS, J. R. G. Kinetics of the oxidative degradation of ceramic injection-moulding vehicle. *Journal of Materials Science*, v. 26, p. 4897-4904, 1991b.

YANG, M.-J.; ATRE, S. V. and GERMAN, R. M. Wax-based and PEG-based binder systems development for metal and ceramic powders. *Powder Metallurgy*, v. 21, n. 5, p. 19-24, 1989.

YANG, X. and PETOAVICH, R. J. Powder and binder systems for use in metal and ceramic powder injection molding. *United States Patent: 6,008,281*, December 28, 1999.

YOUSEFFI, M. and MENZIES, I. A. Injection moulding of WC-6Co powder using two new binder systems based on montanester waxes and water soluble gelling polymers. *Powder Metallurgy*, v. 40, n. 1, 1997.

ZHANG, J. G.; EDIRISINGHE, M. J. and EVANS, J. R. G. The use of silane coupling agents in ceramic injection molding. *Journal of Materials Science*, v. 23, n. 6, p. 2115-2120, 1988.

ZHANG, T. and EVANS, R. G. Predicting the viscosity of ceramic injection moulding suspensions. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 5, p. 165-172, 1989.

ZHANG, J. G.; EDIRISINGHE, M. J. and EVANS, J. R. G. The use of modulated pressure in ceramic injection moulding. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 5, p. 63-72, 1989a.

ZHANG, J. G.; EDIRISINGHE, M. J. and EVANS, J. R. G. A catalogue of ceramic injection moulding defects and their causes. *Industrial Ceramics*, v. 9, n. 2, p. 72-82, 1989b.

ZHANG, H.; GERMAN, R. M. and BOSE, A. Wick debinding distortion of injection molded powder compacts. *The International Journal of Powder Metallurgy*, v. 26, n. 3, 1990.

ZHANG, T. and EVANS, R. G. Predicting the incidence of voids in the injection molding of thick ceramic sections. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 76, p. 481-486, 1993.

ZHANG, T.; BLACKBURN, S. and BRIDGWATER, J. Debinding and sintering defects from particle orientation in ceramic injection moulding. *Journal of Materials Science*, v. 31, p. 5891-5896, 1996.

ZHANG, T.; BLACKBURN, S. and BRIDGWATER, J. The orientation of binders and particles during ceramic injection moulding. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 17, p. 101-108, 1997.

## APÊNDICE

### I – Estudo de caso: Remoção por ação capilar

Na remoção por ação capilar, realizada em um anel de macho cerâmico, verificou-se pouca perda a 90°C, ficando em torno de 12,4% da massa total do ligante. A taxa de remoção do ligante aumenta quase proporcionalmente entre 90°C e 150°C. Um rápido aumento é observado próximo à temperatura de degradação da parafina, conforme mostra a Figura 45. A 170°C a perda de massa foi de aproximadamente 68% do total do ligante. A grande perda de massa verificada próxima a essa temperatura é proveniente, principalmente, da rápida decomposição da parafina.

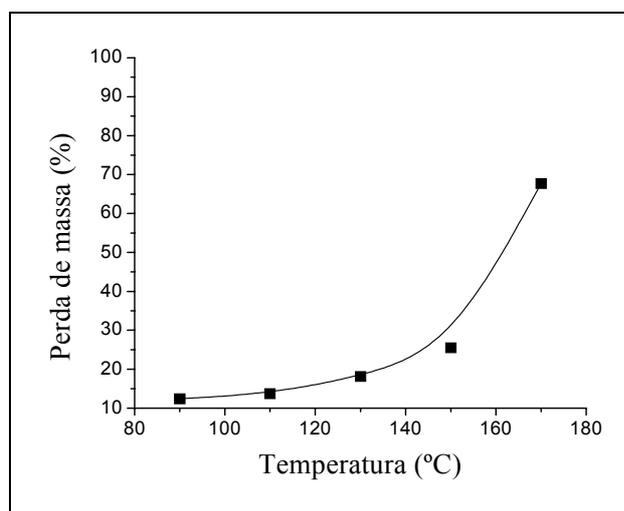


Figura 45 – Perda de massa do ligante por ação capilar em 3 h de remoção

O uso de pó fino em volta da peça intensifica a decomposição da parafina porque, ao se espalhar sobre a superfície do pó capilar, ela aumenta a área superficial para a reação térmica. Assim, à medida que a parafina se decompõe, os poros do pó capilar, antes preenchidos pela parafina líquida, são disponibilizados. Esses novos poros formados exercerão pressão capilar sobre a parafina líquida do interior do corpo, forçando-a para fora do mesmo. Desse modo, o uso de altas temperaturas é benéfico para esse caso, pois ajuda a decompor a parafina, acelerando a remoção. Por outro lado, o emprego de baixas temperaturas de remoção causa saturação dos poros do pó capilar logo no início da remoção, porém apenas em torno de 15-30% dos poros disponíveis do pó capilar participam da remoção (Wright et al, 1991a).

Segundo Zhang et al (1990), a temperatura de remoção capilar deve estar acima da fusão do ligante de baixo peso molecular e, porém, abaixo da fusão do ligante dorsal, visando garantir que este último mantenha a forma da peça. Nas peças ensaiadas, nenhum sinal de deformação foi observado, apesar da temperatura praticada neste trabalho estar bem acima da fusão do EVA.

Após a remoção por capilaridade, a cobertura de pó foi retirada da peça e o ligante remanescente foi removido rapidamente no ciclo de sinterização. Usou-se uma taxa de aquecimento de 5°C/mim da temperatura ambiente até a sinterização, que ocorreu a 1300°C por 3 h.

O tempo total requerido até a sinterização foi de aproximadamente 11 h. Na indústria, esse ciclo térmico demora pouco mais de 21 h. Essa drástica redução no tempo de remoção demonstra que o uso de pó fino foi muito eficiente para ajudar a remover o ligante de menor viscosidade por ação capilar. Segundo German (1987), quanto maior a diferença no tamanho de partículas entre o pó capilar e o pó usado na fabricação de peças mais eficiente se torna a remoção por ação capilar.

Para verificar a eficiência do pó capilar para este caso, especialmente no início da etapa de remoção de ligante, realizou-se um teste preliminar com um anel de macho cerâmico, submetendo-o à remoção térmica sem o pó capilar. Para isso, a peça foi aquecida a uma taxa de 2°C/mim até 190°C. Após manter nessa temperatura por 3 h, as peças apresentaram pequenas bolhas em toda sua extensão, aparentando superfície “pipocada” (à direita da Figura 46). Esse defeito surgiu devido à formação de uma camada de parafina líquida sobre a superfície da peça, que bloqueava a passagem dos gases de decomposição, favorecendo a formação de bolhas.



Figura 46 – Peça normal (esquerda) e peça com defeito formado no início de remoção térmica (direita)

Portanto, para acelerar a remoção de ligante sem causar defeitos macroscópicos é preciso recobrir essa peça com uma camada de pó fino, para ajudar a remover a parafina líquida da

superfície por ação capilar. Além disso, para este caso, a parafina pode ser removida por ação capilar em uma temperatura próxima a degradação da mesma, onde a remoção é mais eficiente.