

UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
COORDENADORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS

**CONFORMAÇÃO DE MOLAS CERÂMICAS POR
MOLDAGEM POR INJEÇÃO EM BAIXA PRESSÃO**

Raquel Andreola

Caxias do Sul
2007

Raquel Andreola

**CONFORMAÇÃO DE MOLAS CERÂMICAS POR
MOLDAGEM POR INJEÇÃO EM BAIXA PRESSÃO**

Dissertação realizada sob orientação da Prof^a Dr^a Janete Eunice Zorzi e co-orientação do Prof. Dr. Cláudio Antônio Perottoni, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Materiais da Universidade de Caxias do Sul, visando à obtenção do grau de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Caxias do Sul, abril de 2007.

*Dedico esta dissertação aos meus pais,
José e Vânia, que compartilharam
comigo a alegria desta conquista.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus orientadores, Professor Cláudio e Professora Janete, sempre dispostos a me ajudar, pelos conhecimentos transmitidos com muita clareza e competência.

Ao Professor Dr. Israel pela dedicação na Coordenação deste curso de Pós-Graduação.

Aos colegas e amigos do Mestrado, em especial a Jadna. Obrigada pela amizade, carinho e pelos momentos felizes compartilhados na convivência diária ao longo deste curso.

Aos bolsistas do Laboratório de Materiais Cerâmicos, Juliana e Israel pela dedicação e amizade.

Aos técnicos Romerson e Luciano, do Laboratório de Tecnologia e Pesquisa da UCS, que não pouparam esforços na elaboração deste trabalho.

A Marga e a Daniela, da Secretaria do Mestrado em Materiais, pela amizade e presteza com que sempre me atenderam.

Agradeço especialmente a minha família, pelo apoio e paciência e, também, pelas palavras de incentivo em todos os momentos.

ARTIGO ACEITO PARA PUBLICAÇÃO

Periódico: *Cerâmica*, 2007.

Título: Colagem de barbotina de aluminas submicrométricas comerciais.

Autores: Jadna Catafesta, Raquel Andreola, Cláudio A. Perottoni e Janete E. Zorzi.

TRABALHOS PUBLICADOS

Congresso: 50º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Blumenau, SC, 2006.

Título: Moldagem por Injeção em Baixa Pressão de Molas Cerâmicas.

Autores: Raquel Andreola, Cláudio A. Perottoni e Janete E. Zorzi.

ARTIGO A SER SUBMETIDO

Periódico: *Ceramics International*.

Título: Low pressure injection molding of ceramic springs.

Autores: Raquel Andreola, Israel Krindges, Cláudio A. Perottoni e Janete E. Zorzi.

RESUMO

Neste trabalho foi estudado o processo de moldagem por injeção em baixa pressão (LPIM do inglês: *low-pressure injection molding*) de pós cerâmicos submicrométricos para a produção de molas cerâmicas. O trabalho compreende a confecção de moldes e pequenas injetoras de laboratório, extração dos ligantes orgânicos utilizados durante a moldagem, a sinterização das peças e alguns ensaios preliminares para avaliar as propriedades mecânicas de molas cerâmicas. A LPIM apresenta muitas vantagens na produção de peças cerâmicas complexas, quando comparada à moldagem por injeção tradicional. Entretanto LPIM apresenta alguns problemas na remoção da mistura de ligantes que são maiores quando se confecciona peças cerâmicas preparadas com pós submicrométricos. Mas, por outro lado, a utilização destes pós permite a obtenção de corpos sinterizados com alta densidade e excelentes propriedades mecânicas. Os pós cerâmicos utilizados foram a alumina (Al_2O_3) e a zircônia (ZrO_2), e o ligante principal utilizado foi a parafina. Moldes tubulares e moldes usinados multipartidos foram desenvolvidos para moldagem por injeção de molas de alumina e uma pequena injetora foi construída para injetar peças de zircônia. Os moldes tubulares mostraram-se pouco adequados. Por outro lado, a utilização do molde de latão multipartido, revestido com PTFE (politetrafluoretileno), melhorou o processo de fabricação das molas cerâmicas, possibilitando a confecção de quantidades maiores e com boa reprodutibilidade. No processo de sinterização das molas cerâmicas as distorções foram evitadas utilizando cilindros cerâmicos como suporte das molas. As molas de alumina e zircônia tiveram suas densidades e durezas medidas e estão de acordo com a literatura. Finalmente, foram feitos alguns ensaios preliminares de compressão com molas cerâmicas de alumina e zircônia para avaliar sua constante de mola e a carga máxima suportada antes da quebra.

Palavras-chave: moldagem por injeção a baixa pressão, molas cerâmicas, alumina, zircônia.

ABSTRACT

In this work the low-pressure injection molding (LPIM) of submicrometer-sized ceramic powders was studied aiming to produce ceramic springs. The work comprised the production of molds and laboratory equipment for injection molding, the debinding of the organic vehicle used in the molding, the sintering of ceramic parts, and some preliminary experiments to evaluate the mechanical properties of the ceramics springs. The LPIM presents many advantages for complex ceramic parts production, in comparison with traditional high-pressure injection molding. However, LPIM has some difficulties associated to the debinding step, that are even greater for ceramic parts made with submicrometer-sized powders. But, on the other hand, the use of submicrometer-sized powders allows the production of sintered bodies with high density and better mechanical properties. The submicrometer-sized ceramic powders used in this work were alumina (Al_2O_3) and zirconia (ZrO_2), and the main binder used was the paraffin. Tubular molds and a multipart machined mold were developed for injection molding of alumina springs, and a little injection machine was build for injection molding of zirconia parts. The tubular molds had a limited performance. On the other hand, the multipart brass mold, coated with PTFE (polytetrafluorethylene), improved the ceramics spring molding process, making it possible to produce ceramic springs in greater quantities with good reproducibility. In the sintering process of the ceramic springs, major distortions of the parts were avoided using ceramic beams to support the springs. The alumina and zirconia ceramic springs had their measured density and hardness in good agreement with literature. Finally, some preliminary compression tests were performed with alumina and zirconia ceramic springs in order to evaluate their spring constant and maximum load before failure.

Keywords: low-pressure injection molding, ceramics springs, alumina, zircônia.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Seqüência de transformações térmicas da alumina.....	24
Figura 2.2 – Estrutura cristalina da alumina. Em verde, estão os átomos de alumínio e em vermelho, os átomos de oxigênio.....	25
Figura 2.3 – Estruturas cristalinas da zircônia: (a) cúbica, (b) tetragonal, (c) monoclinica.	27
Figura 2.4 – Diagrama de fases de $Y_2O_3-ZrO_2$, onde PSZ é zircônia parcialmente estabilizada, TZP é zircônia policristalina tetragonal, T é zircônia tetragonal e M é zircônia monoclinica. As áreas achuradas indicam a composição mais comumente utilizada em cerâmicas de engenharia comercial.	29
Figura 2.5 – Porosidade da alumina.....	33
Figura 2.6 - Representação esquemática da geometria da trinca e as grandezas físicas associadas com a concentração de tensão.....	34
Figura 2.7 – Fluxograma esquemático do processo de produção de materiais cerâmicos.	36
Figura 2.8 - Desenho esquemático do processo automático de prensagem uniaxial a seco. (a) Enchimento da cavidade interna do molde; (b) O pó cerâmico é conformado através da pressão aplicada; (c) A peça é ejetada do molde; (d) A etapa de enchimento á realizada novamente.....	38
Figura 2.9 – Desenho esquemático do processo de conformação por prensagem a quente.....	38
Figura 2.10 - Processo de prensagem isostática a frio.....	39
Figura 2.11 - Extrusora à vácuo. (a) Sistema de mistura, (b) Orifícios restritivos, (c)Lâmina helicoidal, (d)Eixo, (e) Segunda helicóide.....	40
Figura 2.12 - Processo de colagem de barbotina. (a) Vazamento da barbotina no molde de gesso, (b) Absorção da água através das paredes do molde, (c) Drenagem do excedente de barbotina, (d) Retirada do corpo a verde.....	41
Figura 2.13 - Desenho esquemático do equipamento de colagem de fita.....	42
Figura 2.14 - Processo de prototipagem rápida, (a) por gelificação química de uma pasta por camadas e (b) por SLS, onde o laser sinteriza a peça.....	43

Figura 2.15 – Esquema de moldagem por injeção. Pó e aditivos são misturados, fundidos, granulados, e em seguida, colocados na injetora, fundidos novamente e injetados. Seguem as etapas de queima e sinterização.....	44
Figura 2.16 – Injetora de baixa pressão.....	46
Figura 2.17 - Modelo da geometria dos poros em uma peça cerâmica, na qual o vapor do ligante flui para a superfície do compacto.....	49
Figura 2.18 - Processo de remoção de ligantes através de um leito de pó (wicking).....	50
Figura 2.19. Possíveis defeitos em um material cerâmico depois da extração dos ligantes.....	51
Figura 2.20 – Extração de ligantes por vapor de solvente, gerado em um banho de água.....	52
Figura 2.21 - Esquema dos mecanismos de sinterização: (a) Escoamento viscoso; (b) Difusão; (c) Vaporização e condensação; (d) Solução e precipitação.....	53
Figura 2.22 -. Modelo de molas (a) helicoidais, (b) torção, (c) lâminas e (d) prato.....	56
Figura 2.23 – Molas cerâmicas feitas por (a) usinagem de um cilindro de zircônia, (b) extrusão de ZTA (alumina tenacificada com zircônia) e (c) extrusão de alumina.....	56
Figura 2.24 – Molas cerâmicas comerciais.....	57
Figura 2.25 – Dimensões típicas de uma mola cerâmica helicoidal.....	59
Figura 2.26 – Gráficos de deflexão versus carga aplicada em (a) temperatura ambiente e (b) temperaturas elevadas.....	59
Figura 2.27 – Esquema de uma mola com seção circular.....	60
Figura 3.1 – Molde feito com tubo de cobre.....	64
Figura 3.2 – (a) Cilindro de alumina que será injetada em uma (b) seringa metálica e (c) molde de tubo de cobre usado na injeção.....	65
Figura 3.3 – Remoção do molde de cobre (a) por eletrólise e (b) com ácido nítrico.....	65
Figura 3.4 – Moldes de latão usados na confecção de molas. (a) Molde com macho multipartido fechado e (b) aberto.....	66

Figura 3.5 – Molde de latão revestido com PTFE.....	67
Figura 3.6 – Injetora semi-automática Peltzman MIGL-33.....	68
Figura 3.7 – Pequena injetora de laboratório para 700g.....	69
Figura 3.8 – Mini-injetora de baixa pressão em latão. Pode ser visto a haste de pás, utilizada para homogeneizar a mistura e a haste de êmbolo, utilizada para injetar a amostra no molde.....	70
Figura 3.9 – Câmara do forno elétrico Sanchis (1200°C) com molas pré-sinterizadas.....	72
Figura 3.10 – Câmara do forno Lindberg (1700°C) com molas sinterizadas.....	72
Figura 3.11 - Esquema do aparato montado para medida de densidade.....	74
Figura 3.12 – Politriz utilizada no polimento das amostras cerâmicas (a) e mola cerâmica embutida em resina, (b) pronta para a análise de dureza.....	76
Figura 3.13 - Micro-durômetro utilizado para medidas de dureza Vickers.....	77
Figura 3.14 - Máquina de ensaios universal EMIC e no detalhe está a célula de carga com a mola cerâmica, prontos para o ensaio.....	78
Figura 4.1 – Resultado da análise calorimétrica diferencial (DSC) da mistura de ligantes com (a) alumina e (b) zircônia.....	80
Figura 4.2 – Moldes de cobre enrolados manualmente.....	81
Figura 4.3 – Pedacos do tubo de cobre aderido na superfície da mola cerâmica.....	82
Figura 4.4 – Molas cerâmicas com defeitos superficiais, ocasionados pela remoção do molde de cobre. As setas indicam onde a estão os principais defeitos.....	83
Figura 4.5 – Molas cerâmicas com defeitos devido elevada temperatura (a) da mistura e (b) do molde de latão. As setas indicam onde a estão os principais defeitos.....	83
Figura 4.6 – Rebarbas nas molas cerâmicas (a) alumina e (b) zircônia.....	84
Figura 4.7 – Mola a verde de alumina (a) e de zircônia (b)	84
Figura 4.8 – Análise termogravimétrica de (a) alumina com 14% de ligantes e (b) zircônia com 15% ligantes. Amostras queimadas em atmosfera de nitrogênio, com taxa de aquecimento de 20°C/min.....	85

Figura 4.9 – Mola cerâmica após extração de ligantes (250°).....	86
Figura 4.10 – Molas cerâmicas sinterizadas, feitas em molde de cobre (a) alumina e (b) zircônia.....	87
Figura 4.11 – Mola de alumina sinterizada sem apoio cilíndrico.....	87
Figura 4.12 – Apoios cilíndricos utilizados na sinterização.....	88
Figura 4.13 – Molas de alumina sinterizadas à 1600°C, com apoios cilíndricos.....	88
Figura 4.14 – Molas sinterizadas de zircônia.....	89
Figura 4.15 – Carga aplicada <i>versus</i> deflexão de algumas molas de alumina..	93
Figura 4.16 – Carga aplicada <i>versus</i> número de espiras ativas (Na) para molas de alumina.....	94
Figura 4.17 – Carga aplicada <i>versus</i> deflexão para molas de zircônia.....	95
Figura 4.18 – Carga aplicada <i>versus</i> número de espiras ativas (Na) para molas de zircônia.....	95

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Comparação entre algumas características das cerâmicas alta tecnologia e da cerâmica tradicional.....	21
Tabela 2.2 – Valores de propriedades físicas e mecânicas, a temperatura ambiente, da α -alumina sinterizada.....	25
Tabela 2.3 – Valores de propriedades físicas e mecânicas, a temperatura ambiente, da zircônia tetragonal.....	28
Tabela 2.4 – Diferenças entre moldagem por injeção em alta e em baixa pressão.....	45
Tabela 4.1 – Valores de densidade para alumina e zircônia, medidos pelo método de Arquimedes.....	90
Tabela 4.2 – Medidas de dureza Vickers para alumina e zircônia.....	91
Tabela 4.3 – Dados dos ensaios de compressão para alumina.....	92
Tabela 4.4 – Dados dos ensaios de compressão para zircônia.....	94

SIGLAS E ABREVIATURAS

PSZ – zircônia parcialmente estabilizada

TZP – zircônia policristalina tetragonal

CSZ – zircônia totalmente estabilizada

Y-PSZ – zircônia parcialmente estabilizada com ítria

MI – moldagem por injeção

LPIM – moldagem por injeção de baixa pressão

v/v – volume volume

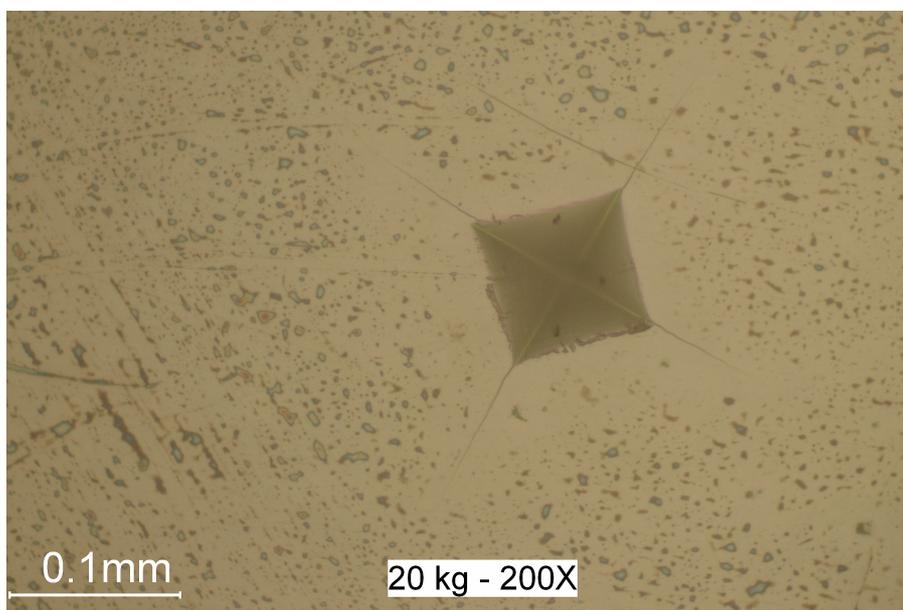
PTFE – politetrafluoretileno

TGA – análise termogravimétrica

DSC – análise térmica diferencial de varredura

DT – densidade teórica

ANEXO 01



SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	16
INTRODUÇÃO	16
CAPÍTULO 2	20
MATERIAIS CERÂMICOS	20
2.1 Aplicações	21
2.2 Matérias-primas	23
2.3 Propriedades Mecânicas	30
2.3.1 Influência da Porosidade nas Propriedades Mecânicas	31
2.4 Conformação de peças cerâmicas	34
2.4.1 Processos de conformação	36
2.4.1.1 Prensagem	37
2.4.1.2 Extrusão	40
2.4.1.3 Colagem de barbotina	40
2.4.1.4 Colagem de fita	42
2.4.1.5 Prototipagem rápida	43
2.4.1.6 Moldagem por injeção	44
2.4.2 Extração de ligantes usados na conformação	48
2.4.3 Sinterização	52
2.5 Molas cerâmicas	55
CAPÍTULO 3	61
PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	61
3.1 Preparação da mistura	62
3.2 Desenvolvimento de Moldes	64
3.2.1. Moldes Tubulares	64
3.2.2. Molde de Latão	66

	15
3.3. Injetora.....	67
3.4. Extração dos ligantes	71
3.5. Pré-sinterização e Sinterização	71
3.6. Ensaio.....	73
3.6.1. Análise térmica.....	73
3.6.2. Densidade	74
3.6.3. Dureza.....	75
3.6.4. Ensaio de Compressão.....	77
CAPÍTULO 4.....	79
RESULTADOS E DISCUSSÃO	79
4.1. Mistura.....	79
4.2. Moldes Utilizados na Injeção	80
4.2.1 Cobre	80
4.2.2 Latão	81
4.3 Injeção das Molas Cerâmicas	82
4.3.1 Molde de Cobre.....	82
4.3.2 Molde de Latão	83
4.4 Extração dos ligantes	85
4.4.1 Análise térmica.....	85
4.5 Sinterização	86
4.6 Determinação das Propriedades das Molas Cerâmicas	89
4.6.1 Medidas de densidade de amostras a verde e sinterizadas	89
4.6.2 Medidas de dureza das amostras sinterizadas	90
4.6.3 Ensaio de Resistência à Compressão	92
CAPÍTULO 5.....	97
CONCLUSÃO	97
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	100

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

Cerâmicas são materiais inorgânicos e não-metálicos, obtidos geralmente após tratamento térmico em altas temperaturas a partir de matérias-primas na forma de pó.

Para compreender melhor os materiais cerâmicos costuma-se dividi-los em cerâmicas tradicionais e avançadas. As cerâmicas tradicionais compreendem todos os materiais cerâmicos fabricados a partir de matérias-primas que são encontradas na natureza, como as argilas, por exemplo.

As cerâmicas avançadas diferem das tradicionais por um controle mais rígido dos materiais empregados e das etapas de processamento, o que influenciará suas propriedades. São compostas por materiais sintéticos de alto grau de pureza, tais como Al_2O_3 e ZrO_2 , entre outros.

Novos materiais e métodos de processamento cerâmico estão sendo continuamente desenvolvidos e os métodos conhecidos estão sempre em constante aperfeiçoamento para que seja possível a obtenção de materiais cerâmicos com propriedades novas e variadas, viabilizando o seu uso em aplicações que exijam alta refratariedade, alta resistência mecânica em elevadas temperaturas, inércia química, resistência à abrasão e alta dureza. Estes materiais são também bons isolantes térmicos e elétricos possuem alta temperatura de fusão, propriedades estas que tornam estes materiais praticamente insubstituíveis em inúmeras aplicações. As

cerâmicas de alta tecnologia podem ser divididas em elétricas, magnéticas, químicas, biológicas, ópticas, térmicas, nucleares e mecânicas ou estruturais.

A alumina é uma cerâmica avançada tradicionalmente mais usada como cerâmica estrutural devido a elevada dureza, resistência à maioria dos reagentes químicos orgânicos e inorgânicos, resistividade elétrica alta, temperatura de fusão alta, baixo custo e grande abundância.

Apesar da baixa tenacidade e baixa ductilidade da maioria dos materiais cerâmicos, o que limita as aplicações destes materiais, existem outras propriedades, como dureza, refratariedade e inércia química, que tornam estes materiais ideais para diversas aplicações, como guia-fios, ferramentas de corte, isolantes, tubos para proteção de termopares, cadinhos, selos mecânicos, bicos de jateamento, entre outros.

A zircônia (ZrO_2) é uma exceção entre as cerâmicas avançadas, pois apresenta um dos melhores resultados de tenacidade à fratura e podem ser usadas numa série de aplicações mecânicas, como por exemplo, refratários, implantes biomédicos, ferramentas, entre outros.

Para fabricar peças cerâmicas, geralmente parte-se de um pó, o qual é conformado, por diferentes métodos, para se obter a forma desejada. Nesta etapa do processo o corpo está fracamente consolidado e é extremamente frágil, sendo chamado de “corpo a verde”. Após esta primeira etapa, ocorre um tratamento térmico a altas temperaturas, e a conseqüente consolidação das partículas do pó, com redução ou eliminação de porosidade, dando origem à microestrutura do material e definindo assim suas dimensões e propriedades finais.

A dificuldade de usinagem de peças cerâmicas já sinterizadas é muito grande, principalmente devido à dureza destes materiais, o que implica em um alto custo de

produção. Por isso, grandes esforços são atualmente despendidos no sentido de melhorar os processos de conformação “a verde” existentes ou criar novos processos que permitam a obtenção de peças cada vez mais próximas do formato final desejado.

Apesar de existirem vários métodos de conformação de peças cerâmicas, a moldagem por injeção (MI) tem-se mostrado, ao longo dos anos, um processo confiável, que permite a produção de peças complexas com muito boa qualidade, em grande quantidade, com excelente reprodutibilidade e robustez. A chamada “moldagem por injeção de baixa pressão” (LPIM) é uma alternativa, mais simples e barata, para a produção de peças diversificadas e de formas complexas em lotes que variam de 100 a 10000 peças.

É neste contexto que se insere este trabalho, que tem por objetivo o desenvolvimento de peças de cerâmicas avançadas, utilizando como matéria-prima a alumina e zircônia de alta pureza, por LPIM. Pois as aplicações tecnológicas dos materiais cerâmicos encontram diversas restrições devido à tenacidade à fratura relativamente baixa destes materiais. Assim sendo, este trabalho visa obter peças cerâmicas com elevada tenacidade à fratura, mais especificamente molas de zircônia parcialmente estabilizada com ítria (Y_2O_3) e molas de alumina ambas produzidas por moldagem por LPIM. Estas molas são ideais em aplicações que envolvam altas temperaturas e ambientes quimicamente agressivos.

O desenvolvimento da tecnologia de conformação de molas de alumina e de zircônia por LPIM abre a possibilidade da injeção de outros materiais cerâmicos como supercondutores e piezoelétricos, para uso, entre outras coisas, em dispositivos eletrônicos.

Atualmente produzem-se comercialmente molas com este material de elevada tenacidade pelo processo de usinagem da peça já sinterizada, o que é difícil e caro. A literatura sobre molas cerâmicas é relativamente restrita e trata principalmente da conformação pelo processo de usinagem, ou pelo processo sol-gel, ou ainda, por extrusão, sendo que nestes dois últimos acabam sofrendo deformações.

Para melhor compreensão da conformação em si, são abordados no Capítulo 2 os principais métodos de conformação, desde os métodos tradicionais, até os métodos mais sofisticados, inclusive a moldagem por injeção. São discutidas também as propriedades dos materiais cerâmicos, as diversas etapas de conformação de uma peça, os processos de extração de ligantes, bem como os processos finais de consolidação, como sinterização e acabamento superficial.

No Capítulo 3 será descrito o método de conformação por moldagem por injeção a baixa pressão (LPIM), por ser o método utilizado para estudo neste trabalho. Serão apresentados também os parâmetros de injeção, como tempo, temperatura e pressão, além dos moldes, metodologias de mistura, conformação, extração de ligantes e sinterização utilizados. No decorrer do trabalho, alguns parâmetros na conformação foram sendo modificados de modo a adaptá-los às necessidades, permitindo assim avaliar as vantagens e desvantagens associadas a cada um deles.

No Capítulo 4 serão apresentados os resultados e discussão do processo de moldagem por injeção a baixa pressão, incluindo a importância dos parâmetros apresentados na conformação das molas cerâmicas, o melhor tipo de molde utilizado e os resultados obtidos nos ensaios e análises realizados.

Finalmente, no Capítulo 5 serão apresentadas as conclusões deste trabalho.

Capítulo 2

MATERIAIS CERÂMICOS

Materiais cerâmicos são formados por elementos metálicos e não-metálicos, ligados quimicamente entre si por ligações iônicas e/ou covalentes. O termo “cerâmica” vem da palavra grega *keramikos*, que significa “matéria-prima queimada”, indicando que as propriedades desejáveis desses materiais são normalmente adquiridas através de um processo de tratamento térmico em alta temperatura, conhecido por sinterização [1].

Os materiais cerâmicos são, em geral, classificados em dois grupos: as cerâmicas tradicionais e as cerâmicas avançadas (conhecidas, também, como cerâmicas de alta tecnologia).

As cerâmicas tradicionais ou naturais compreendem todos os materiais cerâmicos fabricados a partir de matérias-primas que são encontradas na natureza, obtidos de três componentes básicos: a argila (silicato de alumínio hidratado – $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, entre outros), a sílica (SiO_2) e o feldspato ($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$), sendo processados através de métodos convencionais como o torneamento, extrusão, prensagem e colagem. As telhas, tijolos, porcelana, louça sanitária, entre outros, são exemplos de aplicação deste grupo de materiais [1].

As cerâmicas avançadas são produzidas a partir de matérias-primas puras, sintéticas, tais como óxido de alumínio (alumina – Al_2O_3), óxido de zircônio (zircônia – ZrO_2), nitreto de silício (Si_3N_4) e carboneto de silício (SiC), conformadas,

sinterizadas e tratadas em condições rigidamente controladas.

As principais diferenças entre a cerâmica de alta tecnologia e a tradicional podem ser vistas resumidamente na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 - Comparação entre algumas características das cerâmicas alta tecnologia e da cerâmica tradicional [2].

CARACTERÍSTICAS	ALTA TECNOLOGIA	TRADICIONAL
Matérias-primas	Sintéticas	Naturais
Distribuição de partículas	<10 μm	0,5 – 1000 μm
Conformação	Muito controlada	Convencional
Sinterização	Muito controlada, com pouca ou nenhuma fase vítrea	Pouco controlada, com considerável quantidade de fase vítrea
Resistência mecânica	10-1000 (vezes)	1
Preço relativo	100-10000 (vezes)	1

2.1 Aplicações

As cerâmicas podem ser utilizadas em aplicações elétricas (como BaTiO_3 , MgO , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, SrTiO_3), magnéticas (como $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$, ZnFe_2O_4 e $\text{Y}_6\text{Fe}_{10}\text{O}_{24}$), químicas (como ZnO , ZrO_2 , Al_2O_3 , SiO_2), biológicas (como $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, porcelana, hidroxiapatita), ópticas (como $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, MgAl_2O_4), térmicas (como $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, ZrO_2 , SiO_2), nucleares (como UO_2 e UN), mecânicas e estruturais (como $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, MgO , SiC , ZrO_2 , SiO_2) [3].

O nitreto de silício (Si_3N_4) é uma cerâmica que possui combinações favoráveis de propriedades que incluem alta resistência em uma ampla faixa de temperatura, elevada dureza, baixa condutividade térmica, baixo módulo de elasticidade e alta tenacidade à fratura. Essa combinação de propriedades conduz a excelente resistência ao choque térmico, alta resistência à carga estrutural em altas

temperaturas e ótima resistência ao desgaste. Suas principais aplicações são ferramentas de corte, ferramentas de fabricação (matriz para alumina), entre outras[4].

O carboneto de silício (SiC) é outra cerâmica que possui boa estabilidade, além de elevada dureza, alta resistência ao desgaste, elevada condutividade térmica e baixa expansão térmica. Pode ser utilizado em ferramentas e semicondutores industriais, lacres, válvulas e peças de bombas, entre outras [4].

A cerâmica estrutural em geral tem como características alta temperatura de fusão, alta resistência mecânica, alta resistência ao ataque químico, expansão térmica baixa, alta dureza, boa resistência à abrasão, alta resistência à compressão e à deformação plástica, entre outras. A alumina (Al_2O_3) e a zircônia (ZrO_2) são os principais óxidos cerâmicos utilizados em cerâmicas estruturais [5].

A alumina é a cerâmica de alta tecnologia mais utilizada devido ao seu baixo custo, alta performance e ampla quantidade produzida. Possui a mesma composição da safira, e são aplicadas em anéis de vedação, peças de bombas, bocais, tubos, guia-fios, componentes médicos e ortodônticos, entre outras. A alumina é utilizada nessas aplicações devido à sua alta dureza, resistência ao desgaste e resistência química [4].

A zircônia é um material cerâmico que é utilizado em função da combinação de propriedades térmicas, mecânicas, químicas, elétricas e ópticas e devido ao desenvolvimento da microestrutura desses materiais. O controle microestrutural – incluindo tamanho e distribuição das partículas de ZrO_2 e quantidade de fases presentes – através do uso de aditivos, preparação dos pós, tempo e temperatura de sinterização, é muito importante no comportamento das cerâmicas à base de zircônia, proporcionando a fabricação destas com as propriedades requeridas [6].

2.2 Matérias-primas

A alumina ocorre naturalmente como “corundum”, que é mais conhecido como rubi ou safira. Rubi e safira são consideradas gemas preciosas e possuem alta inércia química e alta dureza. O pó industrial de alumina é produzido em grande quantidade através do mineral bauxita, utilizando para isso o processo Bayer [4].

O processo Bayer é o modo mais econômico para a produção de alumina a partir da bauxita. Neste processo a bauxita é moída a úmido e dissolvida sob pressão, a quente, em um digestor Bayer, com solução de soda cáustica. Forma-se aluminato de sódio e a sílica dissolvida é precipitada como silicato de alumínio e sódio. O resíduo é separado da solução de alumina por filtração e lavagem. A solução filtrada de aluminato de sódio é hidrolisada para precipitar o hidróxido de alumínio no resfriamento. Obtém-se um hidróxido de alumínio com pequeno tamanho de partícula, que pode ser convertido em pó de alumina por calcinação [4]. As características do pó de alumina, como forma, distribuição de tamanho de partículas e pureza dependerão do tipo de bauxita, da operação de lixiviação, das condições de precipitação da Al_2O_3 e das condições da moagem [7, 8]. Pode-se controlar o processo para a obtenção de aluminas puras, com baixo teor de sódio e altamente moídas, para lhes conferir um pequeno tamanho de partículas e melhores propriedades.

A alumina apresenta caráter predominantemente iônico, possuindo uma densidade cristalográfica de $3,984 \text{ g/cm}^3$ e ponto de fusão de 2050°C [4]. Apesar da aparente simplicidade da fórmula Al_2O_3 , a alumina tem sua natureza consideravelmente dependente de uma série de fatores, como sua forma cristalina, impurezas na estrutura e na microestrutura [9]. Estudos revelam a existência de pelo

menos sete fases cristalógraficas para a alumina calcinada livre de água: alfa, gama, delta, eta, teta, capa e qui [10], como pode ser visto na Figura 2.1.

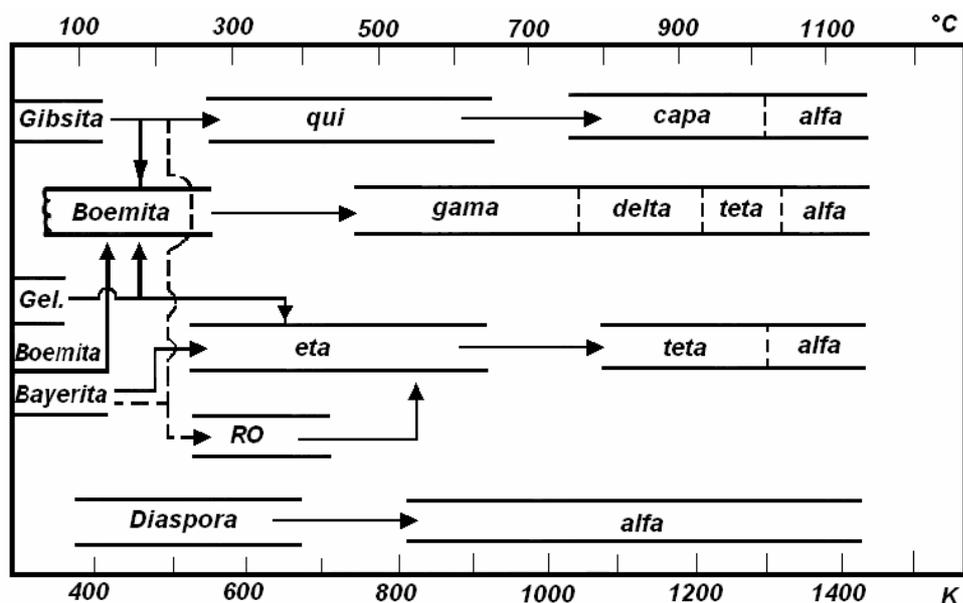


Figura 2.1 - Seqüência de transformações térmicas da alumina. Adaptado[10].

As fases da alumina que possuem maiores aplicações são as fases gama, beta e alfa. A alumina gama é utilizada como catalisador, em função da sua área específica. A alumina beta é usada como eletrólito sólido, devido à sua elevada condutividade iônica. E a alumina alfa, cuja área específica pode chegar a 20 m²/g, é utilizada em aplicações termo-mecânicas, devido as suas excelentes propriedades como refratariedade, estabilidade química e dureza [11-13]. Algumas propriedades físicas da alumina estão resumidas na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 – Valores de propriedades físicas e mecânicas, a temperatura ambiente, da α -alumina sinterizada [7].

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

A alumina possui estrutura do tipo $R\bar{3}c$, cujos parâmetros de rede podem ser visualizados no arranjo cristalográfico da Figura 2.2.

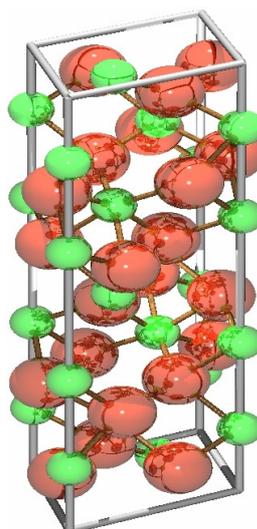


Figura 2.2 – Representação da estrutura cristalina da alumina. Em verde estão os átomos de alumínio e, em vermelho, os átomos de oxigênio.

A zircônia vem despontando como um material com muitas aplicações na área científica e tecnológica, devido principalmente às suas excelentes propriedades elétricas, mecânicas e estruturais (incluindo tenacidade à fratura relativamente elevada). No final da década de 80 o consumo mundial de zircônia foi estimado em 700 mil toneladas, sendo que 50% desse consumo era destinado a aplicações em refratários. A zircônia também encontra aplicações em capacitores, piezoelétricos, células de combustível, sensores de oxigênio, biomateriais e ferramentas de corte[14].

A principal fonte da zircônia é o mineral zircão ($ZrSiO_4$) que contém impurezas como Al_2O_3 , HfO_2 e TiO_2 , é encontrado na Austrália, Índia, África do Sul, Rússia, China e EUA. Outra fonte de ZrO_2 é o mineral badeleíta, com 80-90% ZrO_2 monoclinica, com TiO_2 , HfO_2 , SiO_2 e Fe_2O_3 como maiores impurezas, e é encontrado em depósitos no Brasil e na África do Sul [13].

A produção da zircônia pode ser considerada em quatro estágios: a) decomposição zircão, b) dissolução de espécies Zr, c) precipitação de espécies Zr e d) calcinação de ZrO_2 . Os dois principais processos para decomposição do zircão são: decomposição térmica de SiO_2 e ZrO_2 e decomposição química de compostos contendo Zr e Si. A técnica usada depende da pureza, tamanho de partícula, morfologia e área superficial requisitada no produto [13].

A zircônia, à pressão ambiente, apresenta três estruturas cristalinas: monoclinica, tetragonal e cúbica, representadas na Figura 2.3. Em altas pressões ou após resfriamento rápido até temperaturas próximas ou inferiores à do nitrogênio líquido, a zircônia assume uma estrutura ortorrômbica [15].

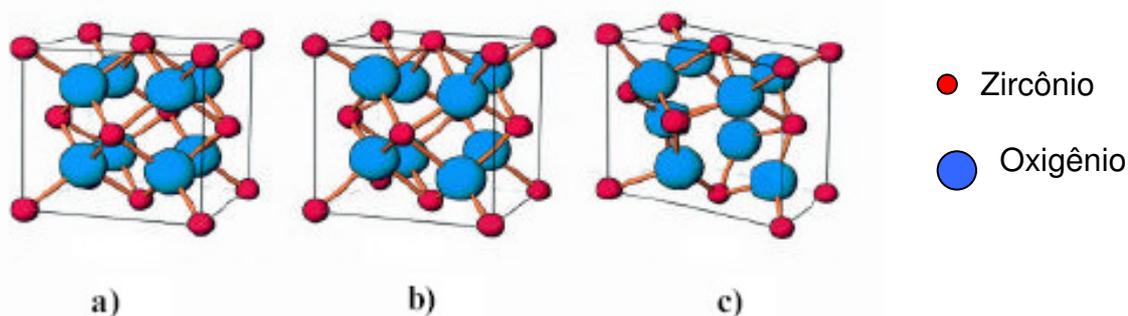


Figura 2.3 – Estruturas cristalinas da zircônia: (a) cúbica, (b) tetragonal, (c) monoclinica. Adaptado [15].

Em seu estado natural a zircônia apresenta simetria monoclinica, estável até temperaturas de aproximadamente 1150°C. Entre 1150°C e 2370°C a zircônia transforma-se em tetragonal. Acima de 2370°C, até a fusão ($2680 \pm 15^\circ\text{C}$), a zircônia se encontra na fase cúbica tipo fluorita [16].

A transformação martensítica da simetria tetragonal para a forma monoclinica, que ocorre em torno de 1150°C vem sendo estudada nas últimas quatro décadas. Durante o resfriamento de uma cerâmica de zircônia, previamente aquecida a uma temperatura superior à de transformação monoclinica-tetragonal, um aumento de volume de 3-5% leva à ruptura dessa cerâmica [17]. Por este motivo, o uso de zircônia pura como elemento estrutural é inviabilizado em altas temperaturas.

A adição de óxidos como magnésia (MgO), cálcia (CaO), ítria (Y₂O₃) ou céria (CeO₂) reduz a temperatura de transformação das fases e estabiliza as fases cúbica e tetragonal à temperatura ambiente. Isto evita a expansão volumétrica que ocorre na mudança de fase tetragonal-monoclinica. A estabilização das fases da ZrO₂ à temperatura ambiente por adição de dopante depende de vários fatores como: composição, tamanho de partículas e processamento do material. As fases presentes, sua quantidade, tamanho e distribuição de partículas, tem grande influência nas propriedades do material [14]. Na Tabela 2.3 estão algumas propriedades físicas da zircônia.

Tabela 2.3 – Valores de propriedades físicas e mecânicas, a temperatura ambiente, da zircônia tetragonal [13, 14, 18].

PROPRIEDADE	VALORES
Densidade	6,05 g/cm ³
K _{IC}	7,9 – 9,4 MPa.m ^{1/2}
Módulo elástico	140 - 200 GPa
Módulo de Weibull	2,03 10 ⁴ Kgf/mm ²
Dureza Vickers, 500 g	12 – 13 GPa
Resistência à flexão	1200 MPa
Expansão térmica 0°C	9,6 – 10,4 10 ⁻⁶ K ⁻¹
Condutividade térmica	2 - 3,3 W/m.K
Temperatura de fusão	2677 °C
Parâmetro de rede, a	5,094 Å
Parâmetro de rede, c	5,177 Å

A estabilização da zircônia pode ser total ou parcial, dependendo da quantidade de óxido presente. A zircônia parcialmente estabilizada (PSZ), consiste em uma mistura das estruturas cúbica e monoclinica (ou tetragonal). A zircônia PSZ possui uma característica especial que lhe confere alta resistência à fratura: a transformação dos precipitados tetragonais metaestáveis para a simetria monoclinica no limite da propagação de fraturas (este mecanismo de retenção de trincas é conhecido como *transformation toughening*). A determinação quantitativa das fases presentes, principalmente no caso das PSZ é muito importante. Quando a fase retida é tetragonal pura (aproximadamente monofásica), é obtida a TZP (zircônia policristalina tetragonal). Concentrações maiores de dopante estabilizam uma fase cúbica pura, obtendo-se a CSZ (zircônia totalmente estabilizada) [19]. O diagrama de fases da zircônia estabilizada com ítria é mostrado na Figura 2.4.

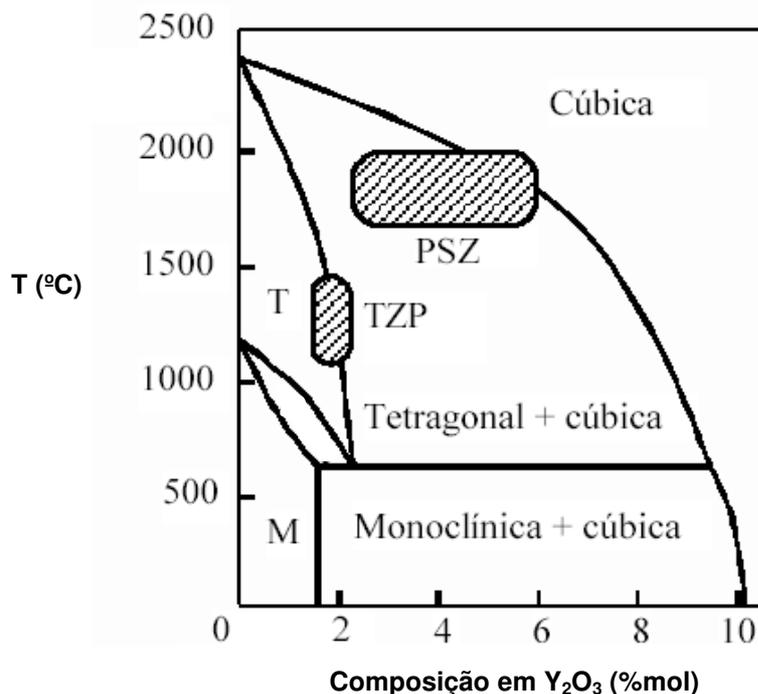


Figura 2.4 – Diagrama de fases de $Y_2O_3-ZrO_2$, onde PSZ é zircônia parcialmente estabilizada, TZP é zircônia policristalina tetragonal, T é zircônia tetragonal e M é zircônia monoclínica. As áreas achuradas indicam a composição mais comumente utilizada em cerâmicas de engenharia comercial. Adaptado [15].

Uma razão estequiométrica de aproximadamente 3% em mol de ítria utilizada como dopante para a estabilização do ZrO_2 , quando feita de forma apropriada, gera um produto com baixa granulação e com uma estrutura quase 100% tetragonal (Y-TZP), possuindo alta resistência mecânica, o que permite sua aplicação como material estrutural. Ligas com maior concentração de ítria, em torno de 6% mol, estabilizam parcialmente a zircônia (Y-PSZ). Estas cerâmicas são formadas por uma mistura das fases cúbica, tetragonal e/ou monoclínica, sendo utilizadas como revestimento térmico, devido à baixa condutividade térmica ou como eletrólitos sólidos (sensores de oxigênio e medidores de pH), devido à boa condutividade iônica [14, 20, 21]. As propriedades mecânicas dos revestimentos, como dureza, expansão térmica, módulo de Young, resistência mecânica e resistência a choques térmicos, dependem da concentração do dopante [14].

A zircônia parcialmente estabilizada possui uma das melhores tenacidades à fratura entre as cerâmicas avançadas, com a vantagem de poder ser sinterizada ao ar.

A zircônia totalmente estabilizada (CSZ) possui a fase cúbica estabilizada com $\geq 8\%$ em mol de Y_2O_3 . Embora a dureza permaneça a mesma das PSZ, a densidade é menor e a resistência à flexão também. Tanto a zircônia PSZ (2,8 ~ 8% em mol) como a CSZ ($\geq 8\%$ em mol), quando sinterizadas conduzem oxigênio, por isso é usado em sensores de oxigênio, células de combustível, refratários, entre outros [22].

2.3 Propriedades Mecânicas

Durante os últimos 60 anos, cientistas e engenheiros adquiriram uma melhor compreensão de materiais cerâmicos e de seu processamento. Descobriram que os minerais naturais poderiam ser refinados e novas composições puderam ser sintetizadas para conseguir propriedades únicas [3, 4].

Os materiais cerâmicos mais resistentes mecanicamente e mais estáveis quimicamente possuem estruturas cristalinas com ligações fortes nas três direções. Estas ligações, que podem ser parcialmente iônicas e parcialmente covalentes, conferem às cerâmicas uma estabilidade relativamente alta. Devido a isso, a temperatura de fusão das cerâmicas é superior a dos metais e materiais orgânicos[5].

Diversos parâmetros podem influenciar nas propriedades mecânicas das cerâmicas, tais como: estrutura cristalina, microestrutura, defeitos/falhas, tensões superficiais, temperatura, atmosfera, taxa de deformação, tamanho e geometria da

amostra, entre outros [23].

A ausência praticamente total de escoamento em materiais cerâmicos é devido à falta de mobilidade das discordâncias de sua microestrutura. Irregularidades como poros, contornos de grão e cantos vivos produzem concentrações de tensões que podem provocar a ruptura do material. Isto acontece porque não ocorre deformação plástica e quando iniciada a fratura, ela se propaga catastróficamente [11]. A falha mecânica das cerâmicas ocorre fundamentalmente a partir de defeitos da estrutura. As principais fontes de fratura nas cerâmicas policristalinas são trincas superficiais originadas durante o acabamento da superfície, poros, inclusões e grãos grandes gerados durante o processamento.

Acima de uma certa tensão de tração crítica, as cerâmicas sofrem fratura frágil. A fratura frágil ocorre sem qualquer deformação apreciável e através de uma rápida propagação de trincas. O crescimento da trinca em cerâmicas cristalinas se dá geralmente através dos grãos (transgranular) e ao longo de planos cristalográficos (ou de clivagem) específicos [1].

2.3.1 Influência da Porosidade nas Propriedades Mecânicas

Nas cerâmicas frágeis, os poros constituem regiões onde a tensão se concentra, e quando a tensão junto a um poro atinge um valor crítico, forma-se uma trinca que se propaga, visto que nestes materiais não existem processos suficientemente absorvedores de energia como aqueles que ocorrem durante a deformação de metais dúcteis. Assim, uma vez criadas condições para o início da sua propagação, as trincas continuam a crescer até que ocorre a fratura. Os poros também são prejudiciais para a resistência dos materiais cerâmicos porque

diminuem a área da seção transversal através da qual é aplicada a carga e, conseqüentemente, fazem baixar a tensão que o material pode suportar. Deste modo, o tamanho e a fração volumétrica de poros dos materiais cerâmicos são fatores importantes que afetam a sua resistência [1, 4, 11].

Para muitas técnicas de fabricação de cerâmicas o material de origem encontra-se na forma de um pó. Após a compactação ou conformação dessas partículas pulverizadas na forma desejada, existirão poros ou espaços vazios entre as partículas do pó. Durante o processo de sinterização, a maior parte da porosidade será eliminada. Entretanto, freqüentemente a eliminação de poros é incompleta, e alguma porosidade residual irá permanecer. Qualquer porosidade residual terá uma influência negativa tanto sobre as propriedades elásticas como sobre a resistência [1]. Por exemplo, foi observado para algumas cerâmicas que a magnitude do módulo de elasticidade diminui em função da fração volumétrica da porosidade, de acordo com a expressão a seguir:

$$E = E_o(1 - 1,9P + 0,9P^2) \quad (1)$$

onde:

E = módulo de elasticidade;

E_o = módulo de elasticidade para o material sem porosidade;

P = porosidade.

A porosidade exerce um efeito negativo sobre a resistência à flexão por dois motivos (i) os poros reduzem a área de seção reta através da qual uma carga é aplicada, e (ii) os poros atuam como concentradores de tensões, influenciando diretamente tanto no módulo de elasticidade como na resistência e tenacidade à fratura das cerâmicas. Isto pode ser evidenciado na Figura 2.5 para a alumina à temperatura ambiente [1].

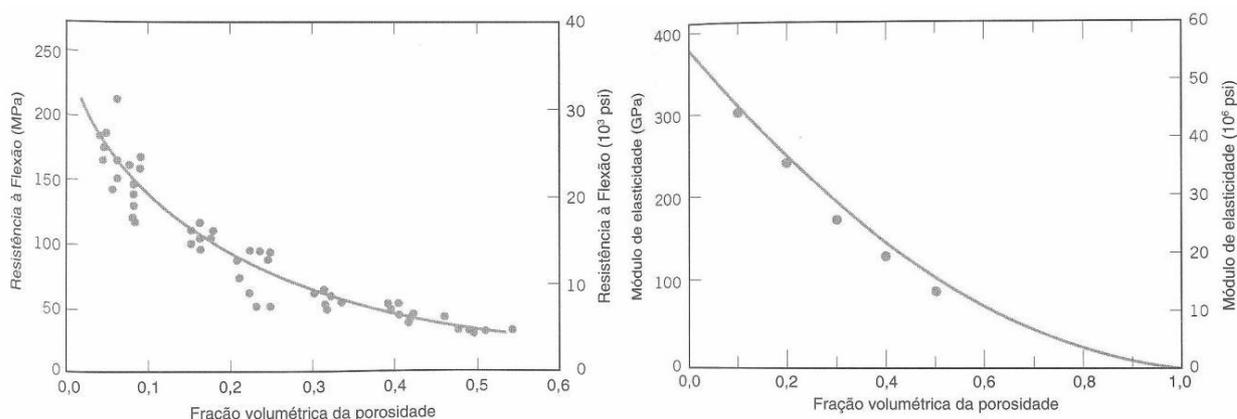


Figura 2.5 – Influência da porosidade sobre a resistência a flexão (a) e influência da porosidade sobre o módulo de elasticidade (b), para alumina à temperatura ambiente. Adaptado [1].

Já resistência à fratura de um material sólido é uma função das forças de coesão que existem entre os átomos. A resistência coesiva teórica de um sólido elástico frágil foi estimada como $E/10$, onde E representa o módulo de elasticidade. No entanto, as resistências à fratura obtidas experimentalmente estão entre 10 e 1000 vezes abaixo deste valor teórico. Em 1920, A. A. Griffith propôs que essa discrepância entre a resistência à tração teórica e a observada, poderia ser explicada pela presença de defeitos ou trincas muito pequenos, microscópicos, que existem sob condições normais na superfície e no interior do corpo de um material. Esses defeitos deterioram a resistência à fratura, pois uma tensão aplicada pode ser amplificada ou concentrada na extremidade [1, 23].

Durante a propagação de uma trinca, existe a liberação da energia de deformação elástica, isto é, uma parte da energia é armazenada no material à medida que ele é elasticamente deformado. Além disso, durante o processo de extensão da trinca são criadas nas faces de uma trinca, novas superfícies livres que dão origem a um aumento de energia na superfície do sistema. Griffith desenvolveu um critério de propagação de trinca para uma trinca elíptica através de um balanço de energia usando essas duas energias [1, 23]. Essa trinca interna pode ser vista na Figura 2.6, onde está representada um perfil de tensões através de uma seção reta.

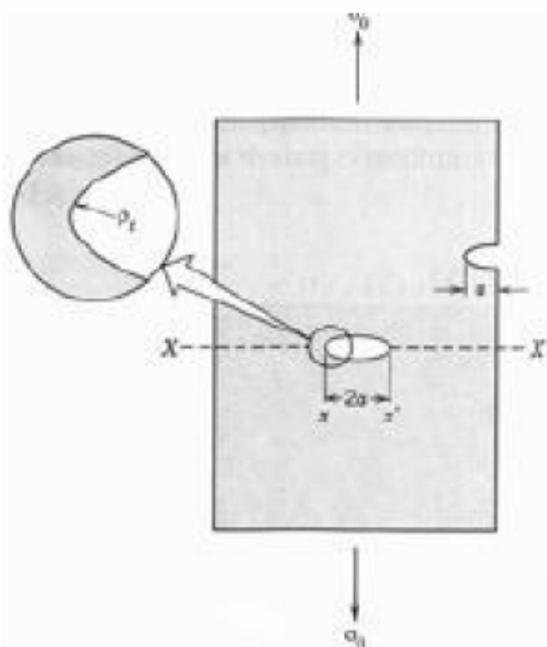


Figura 2.6 - Representação esquemática da geometria da trinca e as grandezas físicas associadas com a concentração de tensão. Adaptado [1].

2.4 Conformação de peças cerâmicas

Para a produção de peças cerâmicas geralmente parte-se de um pó. Os pós, utilizados para a fabricação de cerâmicas avançadas, são sinteticamente preparados por métodos químicos. Um dos principais processos utilizados é o de precipitação

controlada, a partir de soluções que contenham os elementos químicos desejados. Desta maneira, pode-se controlar as características químicas e físicas das partículas precipitadas que constituirão o pó. O composto obtido por este processo precisa ser calcinado para produzir a composição química desejada. De um modo geral, procura-se obter partículas pequenas de forma equiaxial, com uma distribuição de tamanho não muito ampla, boa pureza e uniformidade química [17].

As características do pó são de fundamental importância para que as etapas posteriores do processo possam ser realizadas com sucesso e para que o produto final possa vir a desenvolver as propriedades desejadas.

Deve haver um controle rigoroso sobre cada etapa do processo de fabricação de uma peça cerâmica de modo que as fases presentes no produto final sejam as desejadas e estejam nas proporções e distribuição (microestrutura) adequadas [17].

O primeiro passo para a fabricação de materiais cerâmicos é a conformação do pó cerâmico, obtendo-se uma forma de acordo com a peça final desejada. A conformação pode ser definida como um método ou um conjunto de métodos, que visam dar ao pó cerâmico, um formato preliminar e uma resistência mecânica compatível com as operações pelas quais deverá passar o corpo a verde, antes de ir para o forno e ser sinterizado. O corpo a verde é a peça já conformada, mas que ainda não foi submetida a nenhum tratamento térmico a altas temperaturas visando a consolidação final com redução da porosidade [8].

Após a conformação, o corpo é sinterizado em altas temperaturas, formando assim, uma microestrutura com baixa porosidade e definindo suas propriedades físicas e formas finais. Nesta fase, o corpo está consolidado com resistência mecânica e alta dureza, sendo muito difícil a usinagem e o acabamento [3]. No Fluxograma da Figura 2.7, observa-se as principais etapas da fabricação de uma

peça cerâmica, partindo-se do pó até as operações de acabamento.

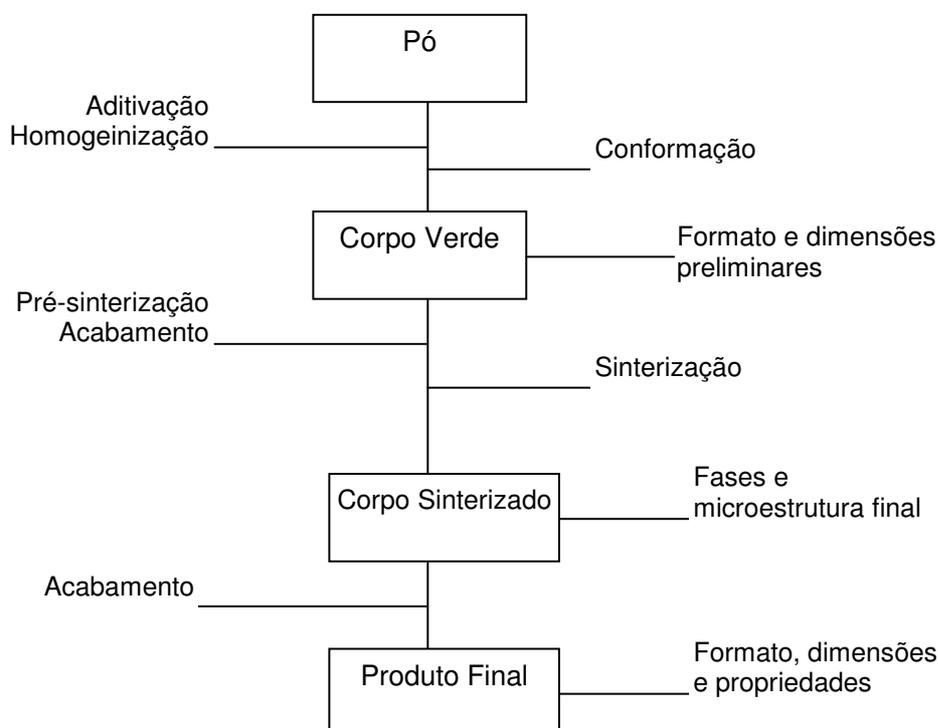


Figura 2.7 – Fluxograma esquemático do processo de produção de materiais cerâmicos. Adaptado [17].

2.4.1 Processos de conformação

O método que possibilita a obtenção de peças com formatos mais complexos é o processo de moldagem por injeção, seguido pelo processo de colagem de barbotina. No processo de moldagem por extrusão, ao contrário dos anteriores, as peças moldadas possuem a menor complexidade de forma e a menor densidade a verde, dentre os vários métodos de conformação conhecidos [24]. A seguir serão descritos sucintamente alguns dos principais processos de conformação de peças cerâmicas.

2.4.1.1 Prensagem

A prensagem é um método de conformação que consiste na compactação de pós granulados com pequenas quantidades de água e/ou aglomerante orgânico, em uma matriz metálica. Depois da prensagem, as peças são pré-queimadas para a retirada dos aditivos e, então, sinterizadas para obterem as características microestruturais finais e a resistência mecânica desejada [25].

Este processo possui inúmeras variações com a prensagem uniaxial, prensagem isostática, prensagem a quente, entre outras.

A prensagem uniaxial utiliza uma matriz, normalmente metálica, e o pó cerâmico é comprimido até o menor volume possível, sem o acúmulo de tensões. A prensagem uniaxial pode ser a seco ou a úmido, dependendo da quantidade de ligantes e/ou água presentes. Se tiver de 0 a 4% de ligantes é chamado de prensagem a seco e de 10 a 15%, prensagem a úmido. Existem adaptações, como prensagem por duplo efeito, onde a prensagem é feita nas duas extremidades da peça. A Figura 2.8 mostra a prensagem simples, desde o enchimento do molde, até a ejeção da peça já prensada [3].

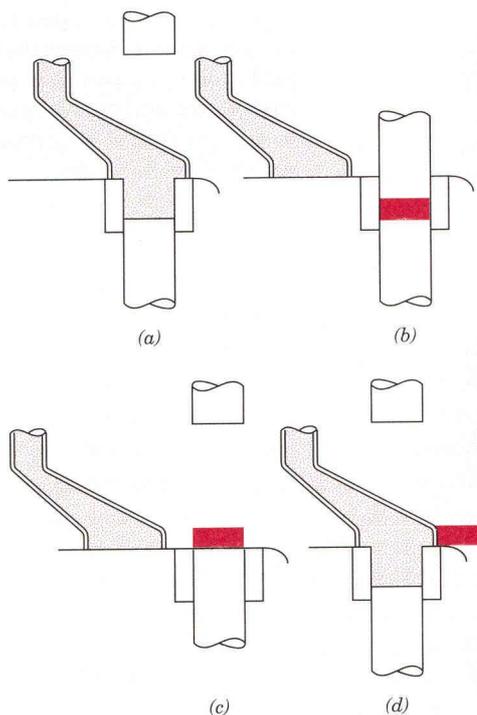


Figura 2.8 - Desenho esquemático do processo automático de prensagem uniaxial a seco. (a) Enchimento da cavidade interna do molde; (b) O pó cerâmico é conformado através da pressão aplicada; (c) A peça é ejetada do molde; (d) A etapa de enchimento é realizada novamente. Adaptado [25].

A prensagem a quente utiliza a temperatura além da pressão. A temperatura torna o material mais plástico e o escoamento é facilitado pela pressão, como pode ser visto na Figura 2.9. A vantagem do método é a eficiência para a eliminação da porosidade [3].

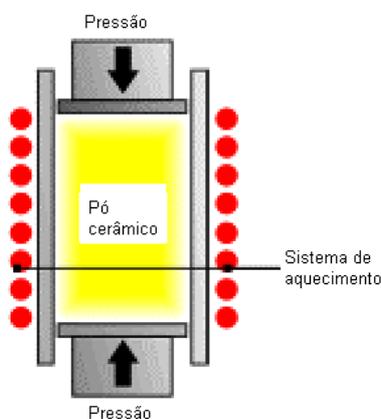


Figura 2.9 – Desenho esquemático do processo de conformação por prensagem a quente. Adaptado [26].

Na prensagem isostática a pressão é aplicada sobre o pó em três direções distintas. Neste método, o pó cerâmico é colocado em um compartimento flexível, normalmente borracha, que está no interior de uma câmara com um fluido hidráulico, no qual a pressão é aplicada. A pressão aplicada compacta o pó cerâmico uniformemente em todas as direções e a peça final fica na forma do molde flexível, como mostra a Figura 2.10 [4]. Existem algumas limitações em termos da complexidade de forma, do alto custo de instalação e do problema de abrasão no ferramental, mas este método possui a vantagem de produzir peças homogêneas, não necessitando de secagem, menor consumo de matéria-prima e poucos rejeitos. Por esta técnica são fabricados os isoladores de velas de ignição de motores de combustão interna e bolas para moinhos [3].

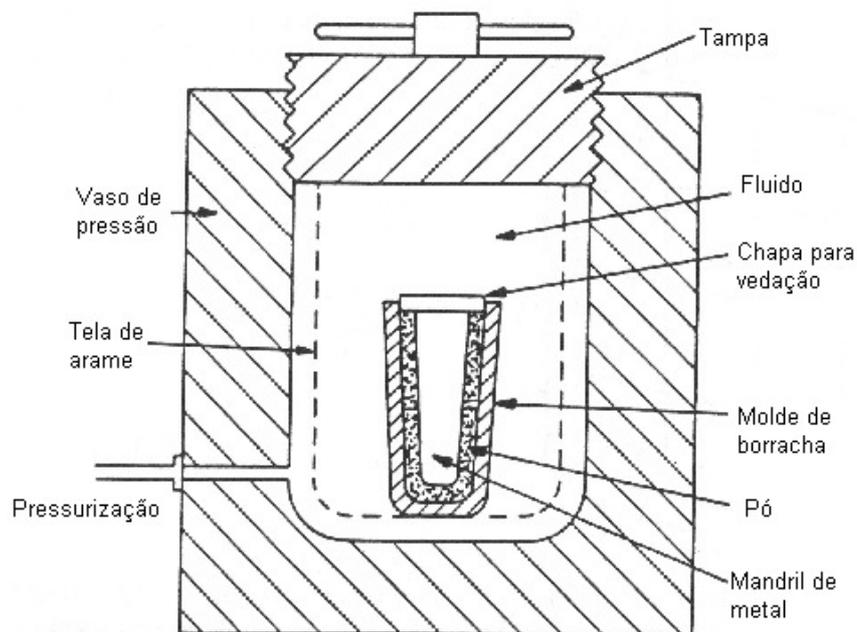


Figura 2.10 - Processo de prensagem isostática a frio. Adaptado [4].

2.4.1.2 Extrusão

Na extrusão são produzidas peças com seções transversais simples, formas ocas e peças com simetria no eixo horizontal. A extrusora mais comumente utilizada é a de rosca a vácuo, na qual o material cerâmico no estado plástico (pó cerâmico misturado com água ou ligantes orgânicos) é forçado através de uma matriz de aço por meio de uma rosca, como pode ser visto na Figura 2.11 [27]. Esta técnica é muito utilizada na indústria tradicional de cerâmicas para produzir perfis longos, barra, tubos, tijolos, catalisador automotivo, etc [3].

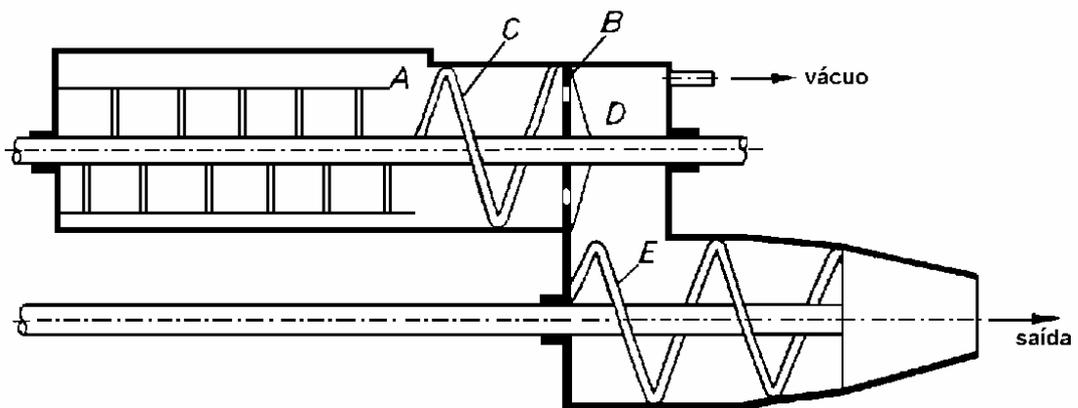


Figura 2.11 - Extrusora à vácuo. (a) Sistema de mistura, (b) Orifícios restritivos, (c) Lâmina helicoidal, (d) Eixo, (e) Segunda helicóide. Adaptado[27].

2.4.1.3 Colagem de barbotina

A colagem de barbotina (*slip casting*) é um processo muito antigo e largamente empregado devido a sua relativa simplicidade e baixo custo de investimento. É descrito como a consolidação de partículas cerâmicas de uma suspensão coloidal, através da remoção da parte líquida, por um molde de gesso

absorvente, que pode ser simples ou multipartido. Estes moldes possuem uma estrutura altamente porosa, com poros muito finos, inferiores a $0,1 \mu\text{m}$, os quais absorvem a água com grande pressão capilar. Quando a água da suspensão é absorvida pelo molde, ocorre a aproximação de partículas na superfície do mesmo. Após a formação da espessura da parede desejada, o excedente de barbotina é drenado, deixando-se o que resta de água na parede formada ser absorvida pelo molde, este procedimento pode ser visto na Figura 2.12 [4]. Neste processo podem ser feitas peças ocas (*drain casting*) ou maciças (*solid casting*). Entre as vantagens deste método, temos a obtenção de formas relativamente complexas, com paredes muito finas e uniformes, além do custo dos moldes de gesso ser muito baixo. Possui como desvantagem a lentidão do processo e o desgaste muito rápido dos moldes de gesso [3, 4, 28-33].

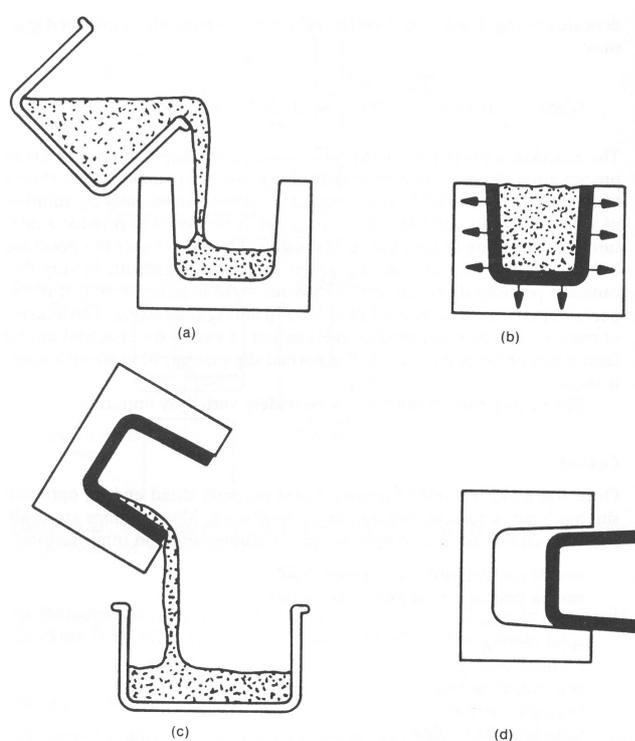


Figura 2.12 - Processo de colagem de barbotina. (a) Vazamento da barbotina no molde de gesso, (b) Absorção da água através das paredes do molde, (c) Drenagem do excedente de barbotina, (d) Retirada do corpo a verde. Adaptado [4].

2.4.1.4 Colagem de fita

O processo de colagem de fita (*tape casting*) é uma mistura de pó cerâmico com aditivos, formando uma pasta com o objetivo de fazer um material altamente plástico, com grande ductilidade [34]. Este método permite fazer lâminas muito finas que podem ser posteriormente cortadas, perfuradas e estampadas. Pode ser dividido em três tipos, *doctor blade*, *water fall* e *paper casting*. O processo *doctor blade* é o mais comum, onde uma pasta cerâmica, contendo solvente e ligantes, é comprimida contra uma lâmina que regula a altura da fita ou filme formado, enquanto uma correia transportadora conduz a fita ao longo de seu comprimento, como mostra a Figura 2.13. No processo *water fall*, a pasta é bombeada e forma uma cortina contínua e, uma correia transportadora carrega um substrato através da pasta. O *paper casting* é uma variação do processo anterior, onde um papel é passado através da pasta e, essa pasta seca no papel aderindo a ele.

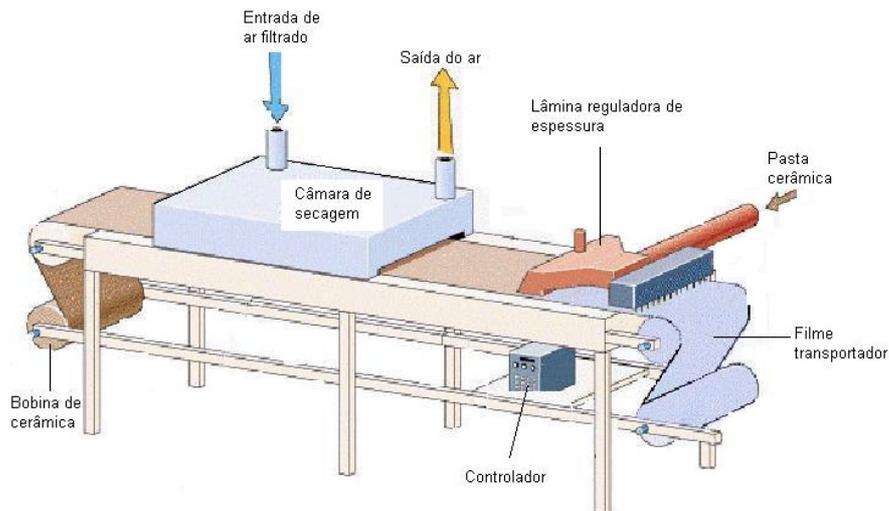


Figura 2.13 - Desenho esquemático do equipamento de colagem de fita. Adaptado [35]

2.4.1.5 Prototipagem rápida

Um novo método que vem sendo muito estudado nos últimos anos é a prototipagem rápida (*rapid prototyping*). Na verdade, é um conjunto de métodos onde pode-se produzir rapidamente poucas peças com formatos variados.

A prototipagem rápida está sendo cada vez mais aplicada para a fabricação de peças com formas complexas e ferramentas. A prototipagem baseia-se na criação de um desenho CAD 3D, o qual é fornecido ao equipamento de prototipagem sob a forma de um arquivo. A máquina de prototipagem divide, então, o desenho do objeto em camadas paralelas de espessuras iguais à das sucessivas camadas que vai ser feito. Em seguida, é feita a construção, camada a camada, do objeto desenhado [36]. Existem diversas variações de prototipagem rápida, algumas são: *solid ground curing* (SGS), *fused deposition*, *rapid tooling methods*, *solid freeform fabrication* (SFF), *tape lamination method*, *selective laser sintering* (SLS), como pode ser visto na Figura 2.14, onde uma suspensão coloidal concentrada é utilizada para construir uma peça tridimensional por camada e cura, dispensando o uso de moldes [37-51].

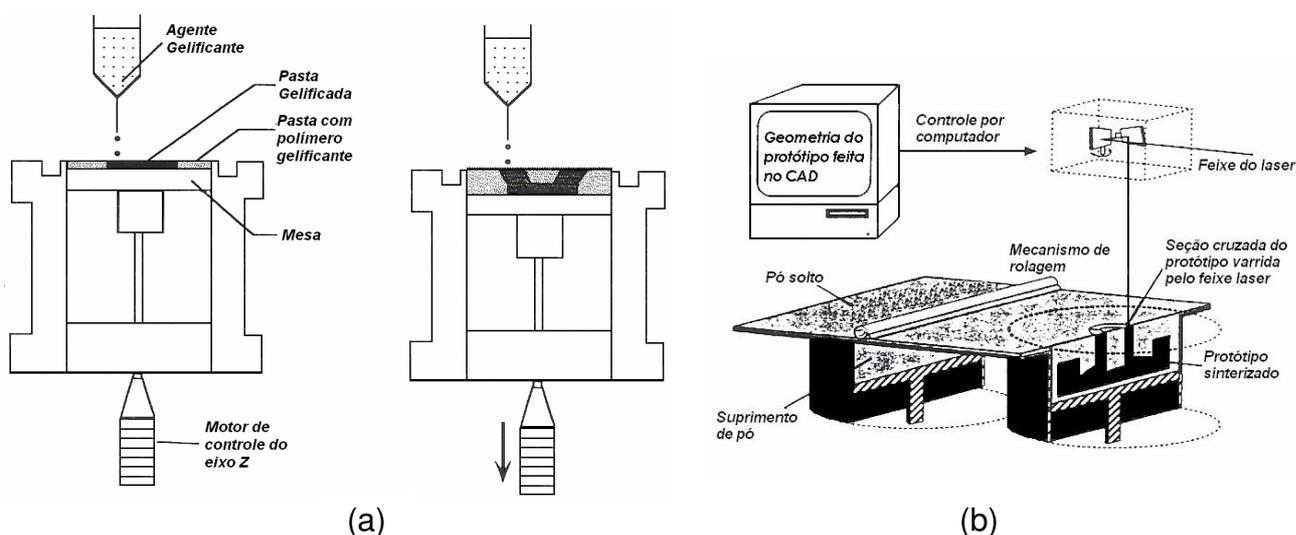


Figura 2.14 - Processo de prototipagem rápida, (a) por gelificação química de uma pasta por camadas e (b) por SLS, onde o laser sinteriza a peça. Adaptado [37, 41].

2.4.1.6 Moldagem por injeção

A moldagem por injeção (*injection molding*) existe desde 1930, e tem sido constantemente aperfeiçoada ou alterada, pois não existe outro processo que seja tão robusto e confiável, para a produção de peças complexas em grande quantidade [52, 53]. A ampla variedade de formas e tamanhos que podem ser obtidas por esta técnica levaram ao seu uso, com adaptações, para a produção de peças de cerâmicas avançadas.

No processo de moldagem por injeção, o pó cerâmico e o ligante orgânico são misturados, aquecidos e injetados dentro da cavidade de um molde metálico resfriado, adquirindo assim o formato final, como pode ser visto na Figura 2.15.

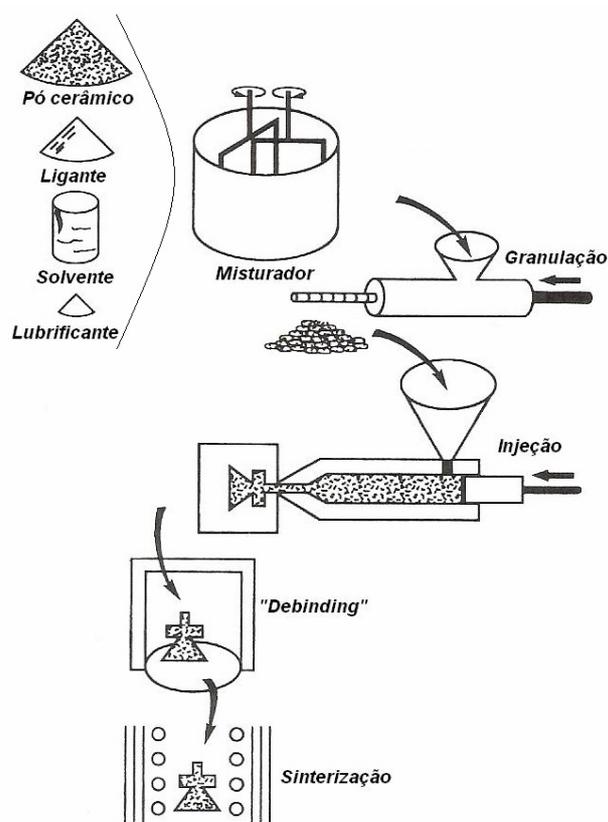


Figura 2.15 – Esquema de moldagem por injeção. Pó e aditivos são misturados, fundidos, granulados, e em seguida, colocados na injetora, fundidos novamente e injetados. Seguem as etapas de queima e sinterização. Adaptado[54].

A moldagem por injeção pode utilizar alta ou baixa pressão. A moldagem por injeção a alta pressão utiliza polímeros na formulação da mistura de ligantes. Estes componentes são utilizados para dar fluidez à mistura no momento em que ela é injetada para dentro da cavidade do molde e adquire o formato desejado. Porém, a mistura de ligantes apresenta uma viscosidade relativamente alta, requerendo elevadas pressões na injeção, moldes mais resistentes e conseqüentemente, mais caros.

Na moldagem a baixa pressão, que foi inventada por Griboski há cerca de 50 anos, o ligante é composto por uma mistura de ceras com baixo ponto de fusão, tornando o processo mais viável economicamente, diminuindo custos de equipamento, moldes e produção, pois a mistura fundida possui maior fluidez [55, 56]. As principais diferenças entre os processos de injeção em alta e em baixa pressão estão resumidos na Tabela 2.4.

Tabela 2.4 – Diferenças entre moldagem por injeção em alta e em baixa pressão [56].

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

Injetoras que operam em baixas pressões, de 0,2 a 0,6 MPa, podem ser usadas para a injeção de cerâmicas [57, 58]. Um esquema deste equipamento pode ser visto na Figura 2.16 e consiste de um tanque conectado com um tubo alimentador, ambos com sistema de controle de temperatura independente. Uma

batedeira planetária para a mistura do pó cerâmico com os ligantes se localiza no tanque, o qual é conectado a uma bomba de vácuo para a deaeração durante a preparação da mistura. O molde é fixado na abertura do tubo de saída e a moldagem ocorre com a injeção de ar comprimido sobre a mistura do tanque. Por fazer uso de ligantes baseados em ceras e polímeros com baixo ponto de fusão e pequena viscosidade, pode-se trabalhar em baixas pressões [8, 53, 55].

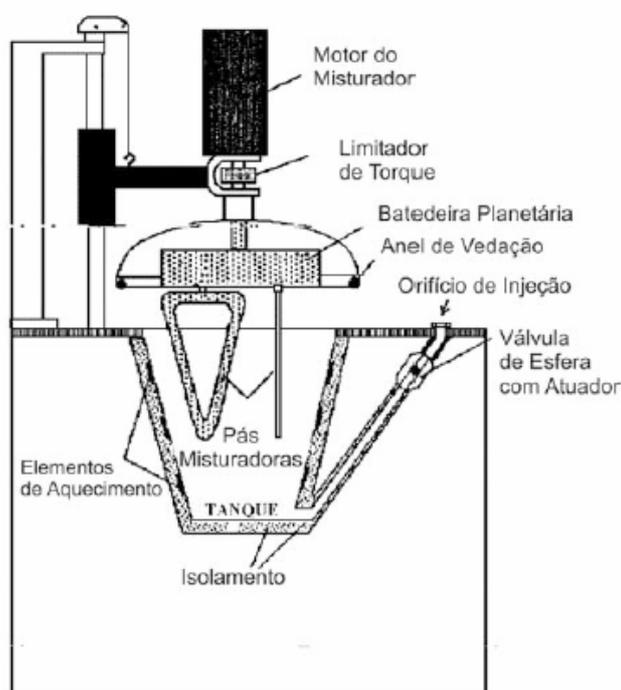


Figura 2.16 – Injetora de baixa pressão. Adaptado[8, 35, 55].

Na moldagem por injeção baseada em polímeros (alta pressão), os aditivos que fazem parte do veículo orgânico devem conferir termoplaticidade à mistura e resistência mecânica ao corpo formado, e são compostos por um ligante principal, um ligante secundário e auxiliares de processo. O ligante principal é um polímero de alto peso molecular (como polipropileno, polietileno de baixa densidade ou etileno vinil acetato) que determinam as propriedades finais do ligante, como sua

viscosidade e temperatura de fusão. O ligante secundário (parafina ou cera microcristalina) é para controlar a viscosidade da mistura e auxiliar no processo de remoção do ligante. Os auxiliares de processo são aditivos que atuam como surfactantes no pó cerâmico e melhoram a molhabilidade entre a cerâmica e o ligante durante a composição (como o ácido esteárico e o ácido oleico) [5, 8, 59].

O ligante não faz parte da composição final da peça, mas é muito importante pois possui forte influência no empacotamento das partículas, aglomerados, mistura, reologia, conformação, extração de ligantes, precisão dimensional, defeitos e características químicas. O ligante adequado é aquele que [59]:

- possui boas propriedades de fluxo;
- estável sob condições de mistura e moldagem;
- possui boa compatibilidade com os outros componentes da mistura;
- promove adequada resistência às partes moldadas após sua extensão;
- deixa um resíduo mínimo depois da sua remoção;
- possui baixo custo.

Já a composição de um sistema baseado em cera (baixa pressão) consiste em um ligante majoritário de cera, um plastificante e um agente ativador de superfície [60, 61]. O objetivo de se adicionar diferentes materiais na mesma mistura é melhorar a fluidez na injeção e facilitar a remoção dos ligantes após a injeção. O primeiro material a ser removido (com ponto de fusão menor) abre “canais” por toda a peça, que serão utilizados pelos outros ligantes, à medida que a temperatura aumenta, para evaporar durante o processo de remoção dos ligantes (Figura 2.26). O ligante, em geral, é removido termicamente após a conformação e, por isso, a quantidade adicionada na mistura com o pó cerâmico deve ser a menor possível. Alta fluidez, com alta fração em volume de pó cerâmico é requerida para o

processamento em baixas pressões [59, 62].

A moldagem por injeção apresenta importantes problemas na etapa de extração dos ligantes, pois nesta etapa a maior fluidez da mistura para injeção pode provocar o aparecimento de distorções e rachaduras nas peças. A extração dos ligantes geralmente é realizada à quente e este processo, que pode durar semanas. Pode ser extremamente complexo no que se refere à programação da temperatura e a escolha do ambiente a que a amostra é submetida [59].

2.4.2 Extração de ligantes usados na conformação

Muitos defeitos em peças cerâmicas não surgem na moldagem, mas no processo de remoção do veículo orgânico usado na conformação. Por isso a extração ou remoção da mistura de ligantes deve ser feita lentamente, em um processo que requer a gradual formação de canais ao longo da peça. Estes canais permitem que os diferentes ligantes saiam da peça, em diferentes temperaturas, sem causar o colapso da peça. O diâmetro dos canais depende do tamanho das partículas do pó e da porosidade. Os canais são muito tortuosos, de forma que o ligante fluido percorre uma distância muito maior que a espessura da peça cerâmica [59]. Isso é válido para qualquer processo onde a quantidade de veículo orgânico é elevada, tal como a extrusão, colagem de fita e moldagem por injeção.

A extração dos ligantes pode ser dividida em três estágios [59, 63]:

- aquecimento até o ponto de fusão da suspensão, durante o qual a peça comporta-se como um sólido quebradiço;
- aquecimento acima do ponto de fusão, antes que boa parte do ligante seja removido, durante o qual a suspensão comporta-se como um líquido viscoso;

- após a remoção de alguns ligantes, a fração de volume de pó cerâmico aumenta e são perdidas as propriedades de fluidez. Nesta etapa a peça cerâmica comporta-se como um sólido quebradiço.

Durante a extração dos ligantes, a profundidade na peça de onde o ligante se origina, aumenta continuamente. Além disso, é assumido que a interface ligante/vapor, no interior da peça é planar, e isto nem sempre acontece como pode ser visto na Figura 2.17.

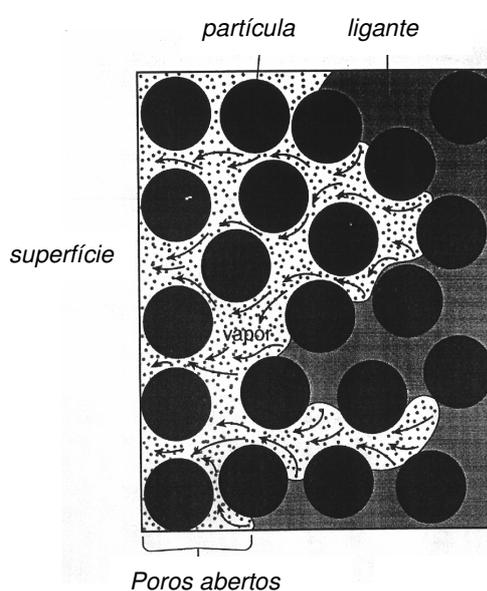


Figura 2.17 - Modelo da geometria dos poros em uma peça cerâmica, na qual o vapor do ligante flui para a superfície do compacto. Adaptado [62].

Para facilitar o manuseio das peças parcialmente queimadas, o ligante não deve ser totalmente removido[55]. Cerca de 3% em massa deve permanecer na peça para que o compacto não fique demasiadamente frágil antes da sinterização [62, 64].

Os métodos de extração dos ligantes podem ser divididos em duas categorias principais, caracterizadas pela extração térmica e pela extração com solventes [62, 65-67].

A extração térmica é baseada na remoção do ligante por elevação da temperatura com a peça cerâmica exposta ao ambiente do forno, pode ser realizada ao ar ou em um leito poroso. O processo em que o ligante líquido, com baixa viscosidade pode ser absorvido por um pó inorgânico que envolve a peça cerâmica, é conhecido como fluxo capilar em leito poroso (*wicking*). O fluxo capilar do líquido através do pó que envolve a peça impede que se forme uma descontinuidade líquido-vapor na superfície do corpo cerâmico, que poderia provocar a formação de defeitos na peça [59]. A Figura 2.18 mostra o processo de extração de ligantes através de leito poroso.

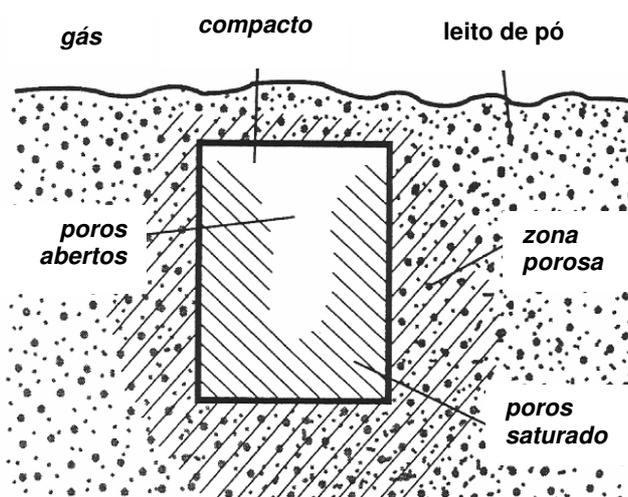


Figura 2.18 - Processo de remoção de ligantes através de um leito de poroso (*wicking*). Adaptado [62].

A degradação térmica ao ar é o método mais usado para a remoção dos ligantes de corpos a verde, por causa de sua relativa simplicidade. Este processo demanda um longo tempo, da ordem de dias ou semanas, para se obter uma peça livre de defeitos. Para peças com grão fino e paredes grossas o risco de formação de defeitos, como bolhas e rachaduras, é muito maior [65].

Conforme a temperatura sobe na degradação térmica, aumenta a remoção de ligantes por evaporação na superfície. Quando o nível de saturação do ligante é suficientemente reduzido, o líquido restante na mistura dirige-se para a superfície, onde poderá evaporar [59].

O fluxo de ligante através das partículas compactadas é um fator importante na sua extração. O fluxo líquido ocorre quando o ligante é removido pelo processo de fluxo capilar, enquanto que o fluxo por vapor ocorre durante a remoção por evaporação [3, 62]. Uma síntese dos principais defeitos pode ser visto na Figura 2.19.

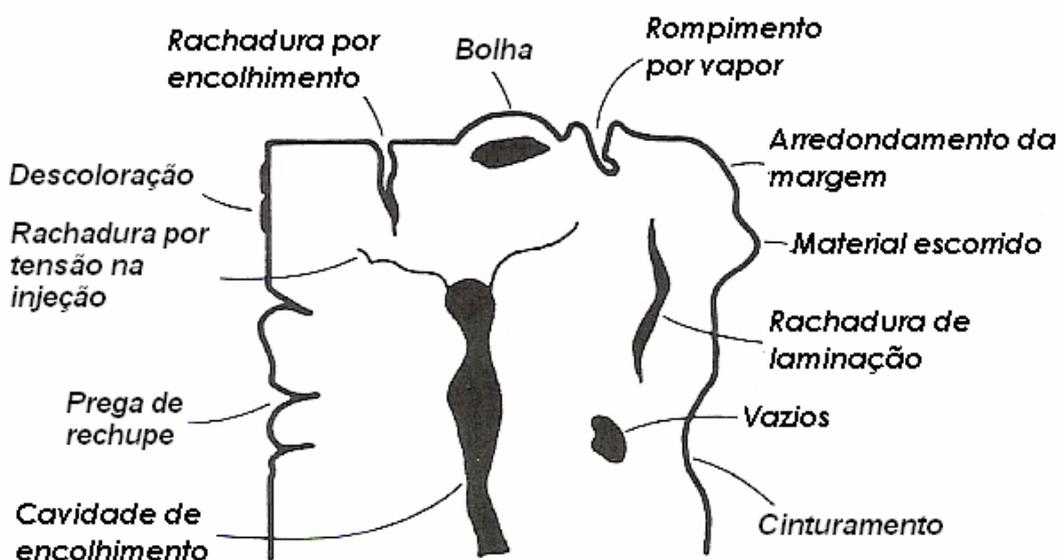


Figura 2.19. Possíveis defeitos em um material cerâmico depois da extração dos ligantes. Adaptado[3].

Já a extração por solvente, muito utilizada na indústria, é baseada na remoção por imersão, onde o ligante é dissolvido no solvente onde a peça está imersa, criando uma estrutura porosa adequada para a extração térmica posterior. O solvente evapora em temperatura elevada e cria uma estrutura porosa no corpo a

verde (Figura 2.20). Neste processo uma câmara contendo a peça e um solvente (ex.: hexano, butanol) adequado é colocada em um banho de água aquecida. Esta peça é apoiada sob um substrato poroso que fica dentro da câmara, em um nível mais alto que o nível do solvente [8]. Muitos solventes são tóxicos, necessitando de um sistema isolado, o que aumenta a complexidade e o custo deste processo.

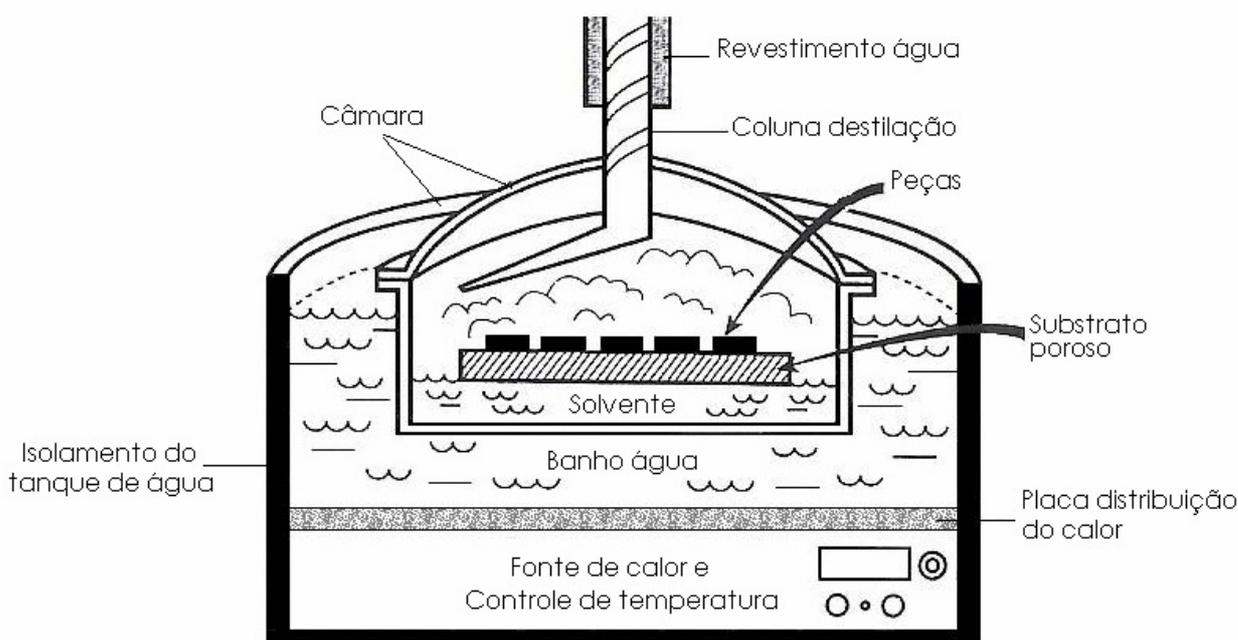


Figura 2.20 – Extração de ligantes por vapor de solvente, gerado em um banho de água. Adaptado [62].

2.4.3 Sinterização

A sinterização, ou queima, é a consolidação térmica do corpo a verde através da redução de porosidade e aumento no tamanho de grão. A sinterização é também descrita como um fenômeno termicamente ativado ocorrendo sobre um sistema de partículas, levando à consolidação mecânica, pela união das partículas através de processos difusivos. Isso aumenta a área de contato entre elas, e diminui ou elimina os poros. A força motriz para a sinterização é a redução da energia de superfície do

sistema devido à redução da porosidade, podendo ocorrer crescimento de grãos [3, 67, 68].

Na sinterização, as taxas de crescimento de grão e diminuição da porosidade (densificação) dependem das características físicas e químicas locais. Assim, a falta de uniformidade do compacto a verde poderá levar à variações na microestrutura dentro de um mesmo corpo sinterizado, de região para região. Essas variações de propriedades dentro de um mesmo corpo são prejudiciais às propriedades da peça, podendo provocar distorções geométricas e aparecimento de trincas e rachaduras [67, 68].

A transferência de massa que ocorre na sinterização é causada por quatro mecanismos distintos, que algumas vezes podem ocorrer simultaneamente [68]. Esses mecanismos podem ser vistos na Figura 2.21.

- a) Escoamento viscoso ou plástico;
- b) Difusão, não apenas nos contornos de grão ou entre as partículas, mas também no interior dos grãos;
- c) Evaporação de materiais voláteis das superfícies convexas e condensação nas côncavas;
- d) Transporte através de fase líquida eventualmente existente.

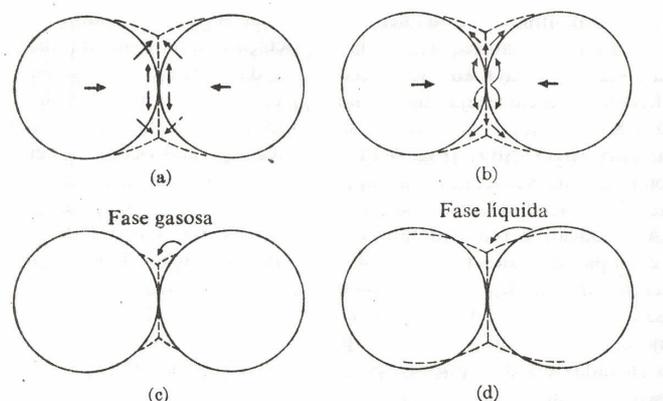


Figura 2.21 - Esquema dos mecanismos de sinterização: (a) Escoamento viscoso; (b) Difusão; (c) Vaporização e condensação; (d) Solução e precipitação. Adaptado [68].

As principais fases da sinterização são a formação de pescoço, o encolhimento e a diminuição da porosidade e o estágio final, onde a área de contato entre os grãos é máxima, e definição final do tamanho de grãos.

Existem vários tipos de sinterização, sendo que os mais comuns em cerâmicas são a sinterização com fase líquida e a sinterização com fase sólida (ou sem fase líquida) [68, 69].

A sinterização com fase líquida ocorre quando cerca de 1% a 20% do volume de sistema está em fase líquida. A fase líquida pode ser causada pela fusão de um dos componentes do sistema ou pode ser resultado de uma reação entre, pelo menos, dois dos componentes do sistema. Pode ocorrer significativo transporte difusivo dos átomos do sólido dissolvido no líquido, sendo que este forma um filme ao redor da fase sólida. Para isso o sólido precisa ser solúvel na fase líquida e deve haver boa molhabilidade da fase líquida sobre a sólida. É muito comum em cerâmicas tradicionais [68, 69].

Na sinterização com fase sólida, o transporte dos materiais é feito sem que haja qualquer tipo de líquido. Em geral, para temperaturas da ordem de 70% da temperatura de fusão ocorre apreciável difusão na fase sólida. É quando ocorre formação de pescoço, seguido de densificação (diminuição da porosidade). A formação do pescoço é o primeiro estágio no processo de sinterização, onde o material é transferido para a região de contato entre partículas vizinhas [68, 69].

Algumas técnicas consideradas inovadoras de sinterização são capazes de sinterizar estruturas em curtíssimos intervalos de tempo, mas sabe-se que empregando altas taxas de aquecimento, obtém-se altas taxas de sinterização, tendo então a sinterização rápida [70, 71].

2.5 Molas cerâmicas

As molas cerâmicas podem ser utilizadas em ambientes agressivos quimicamente, pois possuem resistência à corrosão de ácidos e bases e em ambientes onde há necessidade de temperaturas elevadas. Devem possuir elevada resistência à flexão e elevada tenacidade à fratura, alta dureza, excelente resistência ao desgaste, baixa condutividade térmica, de preferência que não sejam magnéticas, e devem possuir coeficiente de expansão térmica similar ao ferro [26].

As molas deformam-se sob a ação de uma carga, armazenando energia, e retornam, ao serem descarregadas, as suas formas iniciais, restituindo, a energia previamente armazenada [72]. As molas podem ser aplicadas em armazenamento de cargas, amortecimento de choques ou controles dos movimentos. Podem ser submetidas a esforços de tração e compressão, flexão e torção [73].

Os tipos de molas existentes são as molas helicoidais utilizadas em esforços de tração e compressão; molas prato utilizadas para cargas axiais, substituindo as molas helicoidais, quando houver pouco espaço; molas lâminas utilizadas para esforços de flexão e as molas de torção utilizadas nos casos onde há a necessidade de absorver uma carga com uma pequena deformação [73]. Os modelos podem ser vistos na Figura 2.22.

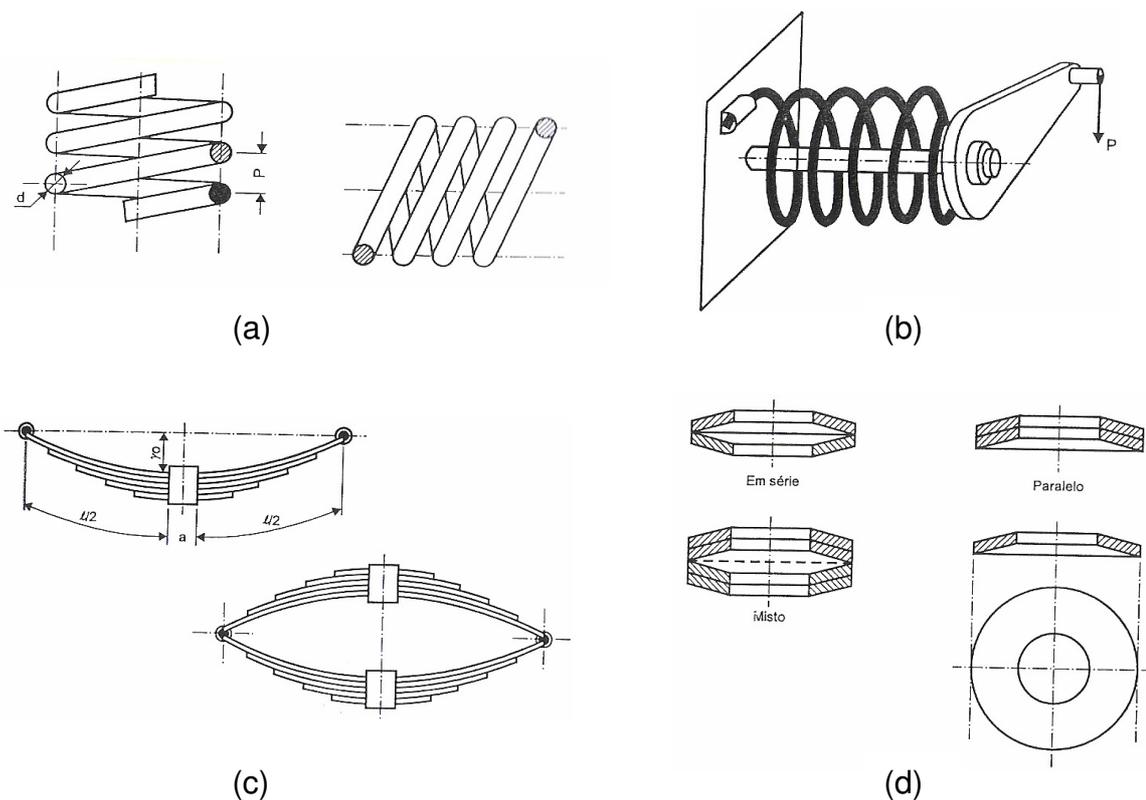


Figura 2.22 - Modelo de molas (a) helicoidais, (b) torção, (c) lâminas e (d) prato. Adaptado [73].

A literatura sobre molas cerâmicas helicoidais é relativamente restrita e trata principalmente da conformação pelo processo de usinagem [74], pelo processo sol-gel, ou ainda, por extrusão [75-77], sendo que nestes dois últimos processos acabam sofrendo deformações. Na Figura 2.23 podem ser vistos alguns tipos de molas cerâmicas encontradas na literatura.

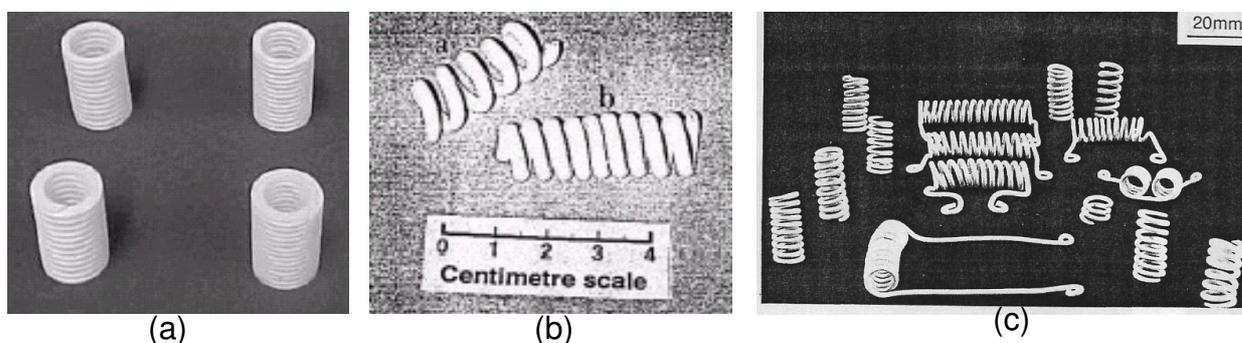


Figura 2.23 – Molas cerâmicas feitas por (a) usinagem de um cilindro de zircônia, (b) extrusão de ZTA (alumina tenacificada com zircônia) e (c) extrusão de alumina. Adaptado [74-76].

Atualmente produzem-se comercialmente molas de material com elevada tenacidade (zircônia) principalmente pelo processo de usinagem da peça sinterizada, como pode ser visto na Figura 2.24(a), o que é difícil e muito honeroso [74]. Outros fornecedores (Figura 2.24(b)) não especificam o método de fabricação.

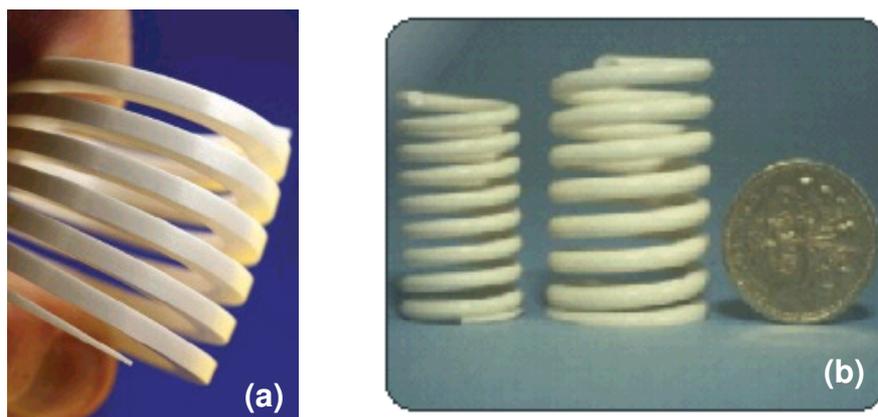


Figura 2.24 – Molas cerâmicas comerciais. Adaptado [26, 78].

Como existem poucas referências de molas cerâmicas na literatura, os dados são limitados e os modelos que caracterizam o desempenho da mola não estão totalmente desenvolvidos. Conseqüentemente, são utilizados modelos de equações aplicáveis a molas metálicas, na tentativa de estudar o comportamento das molas cerâmicas [74].

Em geral, as molas com espaçamento maior comprimem mais facilmente que as molas com espaçamento menor. Sendo assim, as molas com o espaçamento menor terão uma resistência maior às cargas aplicadas. Para uma mola obedecer a Lei de Hooke, a deflexão deve variar linearmente com a carga aplicada [74]. A Lei de Hooke é dada como a equação a seguir.

$$P = k \cdot f \quad (5)$$

onde:

P = carga aplicada na mola;

k = constante de proporcionalidade;

f = deflexão.

Para molas metálicas de seção transversal retangular, a deflexão pode ser determinada utilizando o módulo de cisalhamento G, e equações modificadas baseadas na Lei de Hooke [74], tal como:

$$f = \frac{3\pi PR^3 n}{8Gb^4} \frac{1}{\frac{a}{b} - 0,627 \left[\tanh\left(\frac{\pi b}{2a}\right) + 0,004 \right]} \quad (6)$$

onde:

R = raio da mola;

P = carga aplicada na mola;

n = número de voltas (espiras) ativas na mola;

a, b = dimensões da mola, como pode ser visto na Figura 2.25.

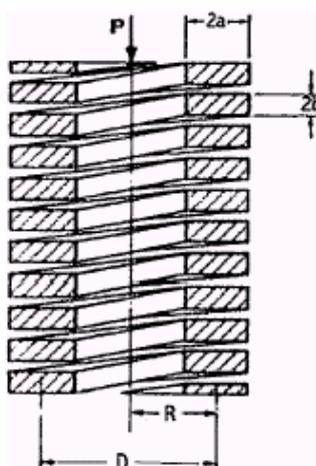


Figura 2.25 – Dimensões típicas de uma mola cerâmica helicoidal. Adaptado [74].

No caso das molas cerâmicas, Hamilton [74] usou nove molas helicoidais com seção retangular usinadas a partir de cilindros de zircônia, realizou ensaios na temperatura ambiente e em temperaturas mais elevadas, chegando a conclusão de que elas obedecem a Lei de Hooke, como pode ser verificado na Figura 2.26.

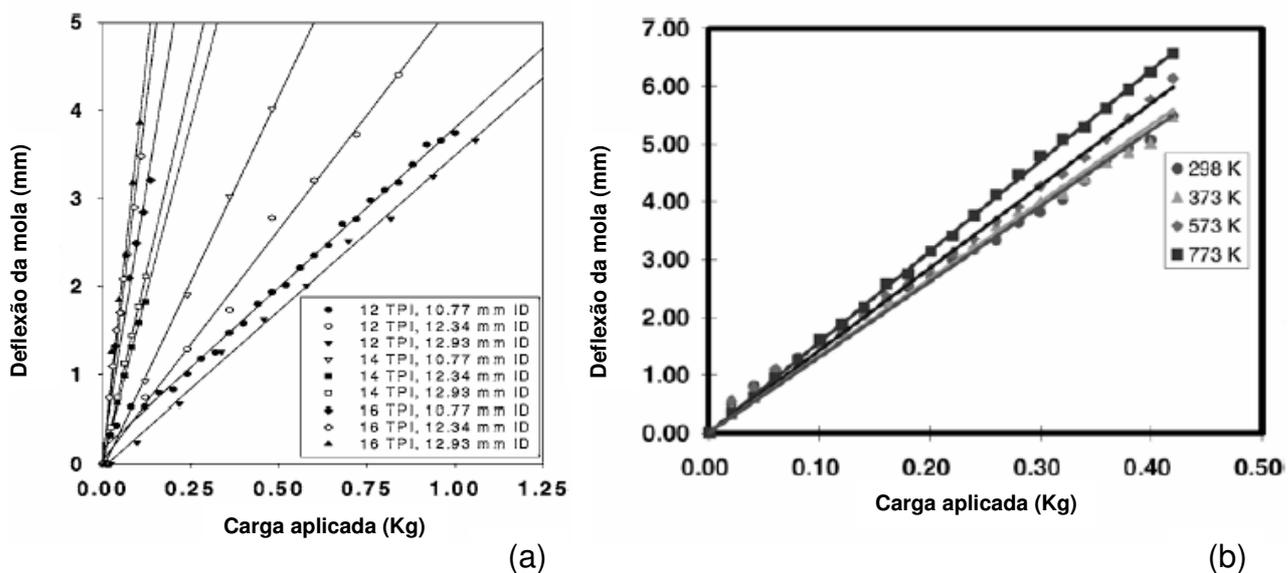


Figura 2.26 – Gráficos de deflexão versus carga aplicada em (a) temperatura ambiente e (b) temperaturas elevadas. Adaptado [74].

No caso de molas com seção circular, como visto na Figura 2.27, a constante de mola é um parâmetro que determina a carga que uma mola suporta e depende principalmente de suas dimensões, como pode ser verificado na equação (7).

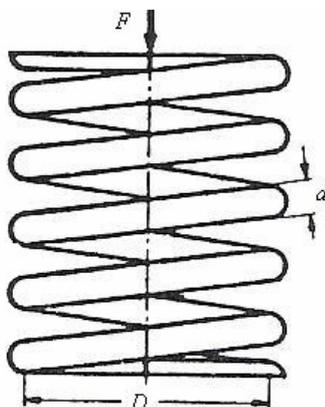


Figura 2.27 – Esquema de uma mola com seção circular.

Utilizando a equação de Qiu [82], pode-se calcular esta constante de mola:

$$K_{cal} = \frac{Gd^4}{8NaD^3} \quad (7)$$

onde:

K_{cal} = constante da mola calculada (N/mm);

G = módulo de cisalhamento do material (GPa);

d = diâmetro médio do fio (mm);

N_a = número de espiras ativas na mola;

D = diâmetro médio da mola (mm).

Capítulo 3

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste capítulo serão discutidos os aspectos experimentais do processo de moldagem por injeção a baixa pressão, visando a confecção de molas cerâmicas de alumina e zircônia. Serão apresentados os parâmetros de injeção, como tempo, temperatura e pressão, além de moldes, metodologias de mistura, conformação, extração de ligantes e sinterização. Também serão abordados os processos utilizados para os ensaios das molas obtidas. Neste trabalho foi necessário desenvolver equipamentos e moldes de injeção que também serão mostrados neste capítulo.

O processo de moldagem por injeção de cerâmicas, empregado neste trabalho, é dividido em cinco etapas:

- 1) Preparação do material para a injeção, consistindo no processamento de material cerâmico, isto é, mistura e acréscimo de aditivos.
- 2) O pó cerâmico deve ser adicionado ao ligante orgânico fundido e estes materiais devem ser agitados até formar uma mistura uniforme.
- 3) A mistura é feita na própria injetora aquecida acima do ponto de fusão do ligante e é injetada dentro da cavidade da matriz com o auxílio de ar comprimido.
- 4) Após a desmoldagem, a remoção do ligante do corpo a verde, ocorre através do tratamento térmico em temperaturas moderadas.

5) Por último, a consolidação das partículas de pó da peça ocorre pelo aquecimento à temperatura mais elevada no processo de sinterização.

3.1. Preparação da mistura

A mistura utilizada é formada por um conjunto de aditivos com diferentes funções chamado de veículo orgânico ou simplesmente ligante, e o pó cerâmico (alumina ou zircônia). A alumina foi utilizada pelo seu baixo custo e disponibilidade no laboratório, já a zircônia foi selecionada por ser um material com elevada tenacidade.

A mistura deve possuir ligantes em quantidade suficiente para que possa ser injetada com facilidade. Entretanto, esta quantidade deve ser a menor possível para que não ocorram problemas como distorções e rachaduras (Figura 2.19).

Em trabalhos anteriores [8, 79] foram testadas diferentes composições, com diversos ligantes até se obter uma mistura que fosse fluída o suficiente para que pudessem ser injetadas as peças de alumina, sem a formação de vazios internos; esta foi a composição utilizada neste trabalho.

Para ter uma alta fluidez com alta fração em volume de pó cerâmico, é necessária a estabilização das partículas cerâmicas finamente dispersas na mistura de ligantes. Para que isso ocorresse, foram adicionados ácidos carboxílicos (ex.: ácido oleico e ácido esteárico) à mistura. A combinação de diferentes compostos orgânicos na formulação do ligante proporciona a estas propriedades reológicas adequadas ao processo de injeção a baixa pressão, distribuindo a perda de massa sobre um intervalo mais amplo de temperatura.

A superfície da alumina é polar e o ácido carboxílico é moderadamente polar. Já a parafina é apolar, por isso também a necessidade de adicionar ácidos carboxílicos para dispersar o pó no ligante [8].

A mistura foi feita utilizando pós de alumina e zircônia comercialmente disponíveis. A alumina utilizada neste trabalho foi alumina (Al_2O_3) submicrométrica A-1000SG (Alcoa). De acordo com os dados fornecidos pela empresa, a área superficial do pó é $9 \text{ m}^2/\text{g}$, tamanho médio de partícula de $0,4 \mu\text{m}$, com composição de 99,8% Al_2O_3 , 0,07% Na_2O , 0,03% SiO_2 , 0,02% Fe_2O_3 , 0,02% CaO , 0,04% MgO e densidade sinterizada $3,85 \text{ g/cm}^3$ (vide anexo).

A zircônia (ZrO_2) utilizada foi a TZ-3YS (Tosoh) e de acordo com dados fornecidos pela empresa, sua composição é 94,8% ZrO_2 , 5,61% de Y_2O_3 (3% mol), 0,005% Al_2O_3 , 0,005% SiO_2 , 0,004% Fe_2O_3 e 0,003% Na_2O . A densidade é $6,05 \text{ g/cm}^3$ e a área superficial do pó é $7 \pm 2 \text{ m}^2/\text{g}$ e o tamanho médio de partículas é $0,59 \mu\text{m}$ (vide Anexo).

A composição da mistura de alumina e ligantes consiste em 86% massa pó de alumina e 14% de ligantes. Sendo a composição dos ligantes de 75% de parafina 125, 10% de cera de carnaúba, 10% de cera de polietileno ou parafina 190 (microcristalina), 3% de ácido oleico e 2% de ácido esteárico. Durante o processo de mistura é necessário fazer vácuo para eliminar possíveis bolhas de ar e acelerar o processo.

Para a zircônia partiu-se da mesma composição da alumina, mas neste caso a quantidade de ligantes adicionada não foi suficiente. Então, utilizou-se 85% em massa de pó e 15% de ligantes. A reologia da mistura ainda não está adequada, mas foi possível injetar algumas molas. Como uma previsão de continuidade desta etapa do trabalho, deverá ser otimizada a proporção de zircônia/ligantes.

3.2. Desenvolvimento de Moldes

O molde é um componente crítico no processo de produção de peças cerâmicas por MI (moldagem por injeção), especialmente na produção de peças geometricamente complexas.

Como a pressão utilizada na injeção não foi muito alta, em princípio pode-se empregar moldes feitos de diversos materiais, com o objetivo de diminuir custos e simplificar sua fabricação. Por isso, neste trabalho, foram testados alguns tipos de moldes, confeccionados com diferentes materiais.

3.2.1. Moldes Tubulares

Os moldes mais simples foram feitos com tubos de cobre de diversos diâmetros e espessura de parede, enrolados em espiral, com diâmetro externo de aproximadamente 30 mm, como pode ser visto na Figura 3.1.



Figura 3.1 – Molde feito com tubo de cobre.

Cilindros da mistura de cerâmica com ligantes orgânicos foram confeccionados por LPIM e colocados no interior de uma seringa metálica, como a

que pode ser vista na Figura 3.2. Após, os moldes e seringa contendo a mistura foram aquecidos em uma estufa da marca DeLéo (250 °C) a uma temperatura de no máximo 120 °C, para realizar manualmente a injeção nos moldes.

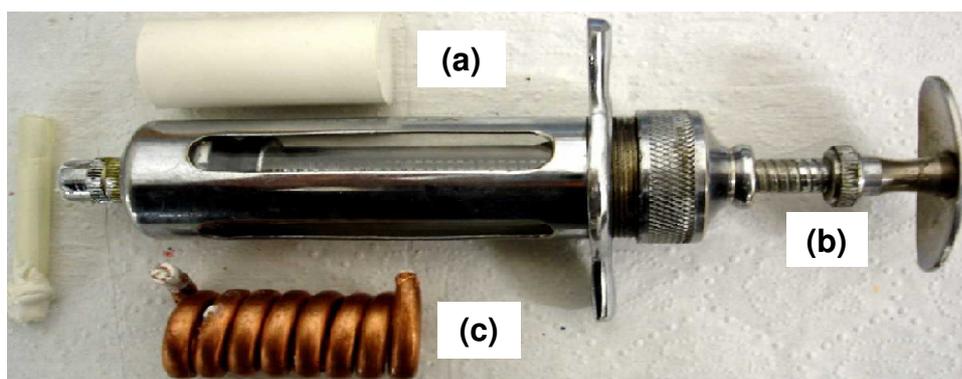


Figura 3.2 – (a) Cilindro de alumina que será injetada em uma (b) seringa metálica e (c) molde de tubo de cobre usado na injeção.

Após a injeção e o resfriamento da mistura, as molas foram obtidas removendo-se o molde tubular de cobre por eletrólise e/ou por ataque com solução de ácido nítrico 50% v/v, ocorrendo a dissolução do cobre, como pode ser visto na Figura 3.3.



Figura 3.3 – Remoção do molde de cobre (a) por eletrólise e (b) com ácido nítrico.

Diversas variações foram realizadas com este molde, incluindo a injeção da mistura quente em moldes frios e a lubrificação interna dos moldes com óleo de silicone, com o objetivo de evitar a quebra das molas quando da remoção do cobre.

3.2.2. Molde de Latão

A necessidade de maior precisão dimensional nas molas levou à confecção de moldes de latão, o que foi feito na Oficina Mecânica do Laboratório de Tecnologia e Pesquisa (LTPE) da UCS, através de usinagem. Este molde, com altura de 70mm e diâmetro externo da mola de 30mm, foi um protótipo para a realização de testes preliminares na injeção de peças cerâmicas. Como as molas quebravam quando o molde era aberto ou havia muita dificuldade de retirá-las, foi necessário desenvolver um novo molde onde a peça a verde pudesse ser extraída intacta.

A principal característica do novo molde é a presença de um “macho” partido em cinco peças menores, que permite a sua retirada do interior da cavidade do molde, como é demonstrado na Figura 3.4. Essa característica é muito importante, pois os corpos a verde produzidos são frágeis e deve-se evitar esforços sobre os mesmos o que evita a perda de peças por quebra.

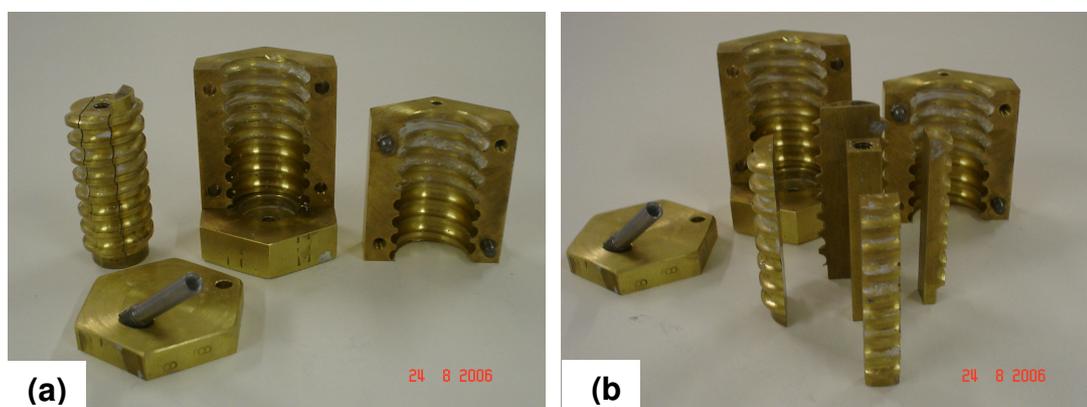


Figura 3.4 – Moldes de latão usados na confecção de molas.
(a) Molde com macho multipartido fechado e (b) aberto.

Visando evitar a aderência das misturas injetadas no molde e a constante necessidade de lubrificação com óleo de silicone, o mesmo foi revestido com uma camada de PTFE (politetrafluoretileno) por uma empresa da região¹, como pode ser visto na Figura 3.5 através da coloração verde.

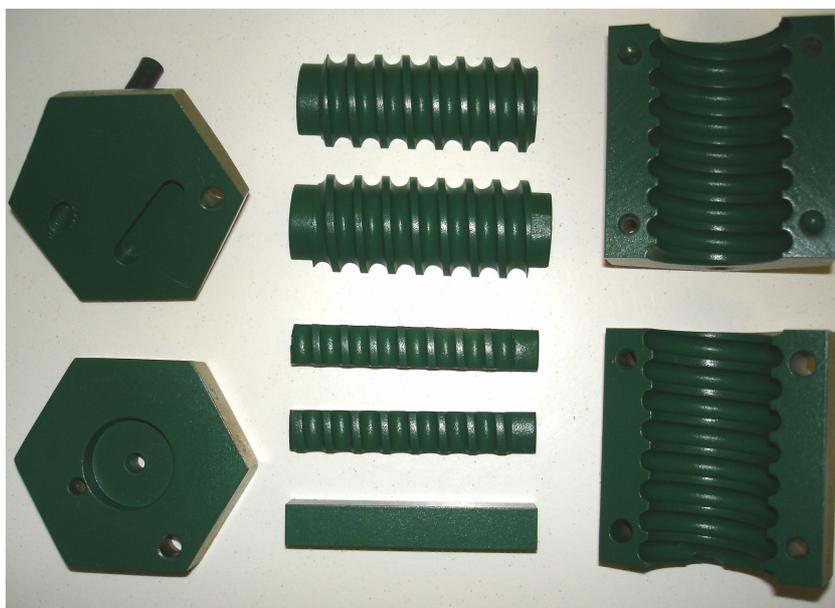


Figura 3.5 – Molde de latão revestido com PTFE.

3.3. Injetora

Na injeção dos cilindros para moldagem em tubos de cobre foi utilizada uma injetora Peltzman MIGL-33 semi-automática no Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados (LAPMA) da UFRGS, como a da Figura 3.6.

A mesma injetora também foi usada na injeção das molas de alumina. O equipamento consiste de um tanque aquecido e agitado por duas pás, onde pode-se fazer tanto vácuo como injetar ar comprimido. O molde é encaixado em um orifício que fica na saída do tanque agitado (ver Figura 2.20).

¹ Multiflon Coating – Caxias do Sul – www.multiflon.com.br



Figura 3.6 – Injetora semi-automática Peltsman MIGL-33 (www.pelcor.com).

Os parâmetros de injeção são temperatura de 90 °C, pressão de 0,4 MPa e tempo de 12 segundos, o interior do molde foi lubrificado com óleo de silicone e refrigerado após a injeção. Estes parâmetros são importantes para evitar a formação de defeitos durante a injeção.

Para a injeção de zircônia foi necessário desenvolver um protótipo de uma pequena injetora de menor volume, uma vez que este material possui custo elevado.

A pequena injetora foi desenvolvida para a produção de no máximo 700g de mistura e consiste de um vaso de pressão (aço inox), com uma entrada para expelir ou pressurizar o ar e uma saída inferior para injetar a mistura, com 100mm de altura e 60mm de diâmetro externo, confeccionada na Oficina Mecânica do LTPE, na UCS. Acoplada na tampa há uma haste metálica (280mm de comprimento) com uma pá para a homogeneização da mistura, como pode ser visto na Figura 3.7.

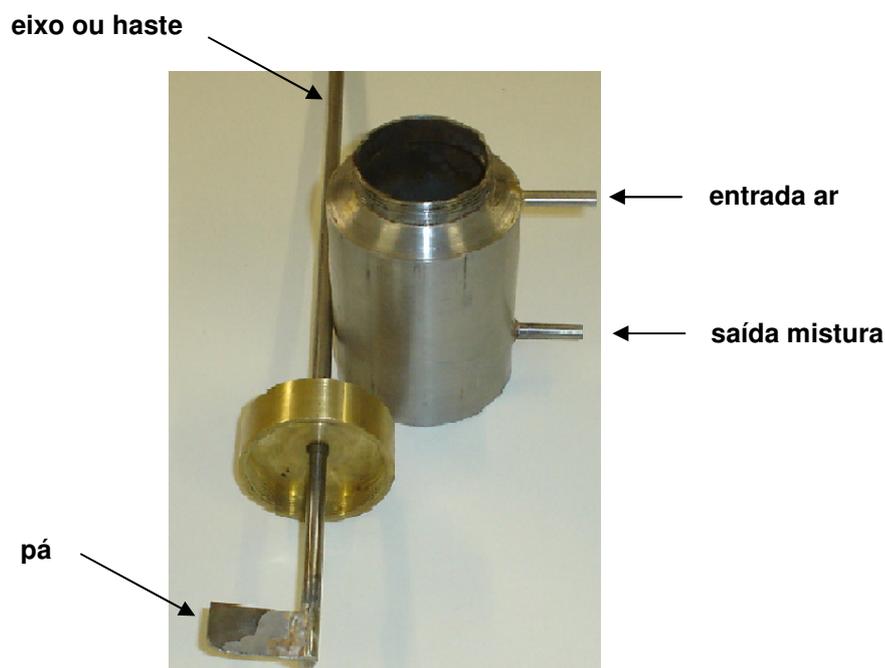


Figura 3.7 – Pequena injetora de laboratório para 700g.

Após diversas tentativas de injeção, foram observados diversos problemas nesta pequena injetora, como pouca homogeneização da mistura, abertura de canais de ar e vazamentos na injeção, sendo necessária a confecção de um novo protótipo de injetora de volume ainda menor (300g de mistura), confeccionado na Oficina Mecânica do LTPE, na UCS.

Esta mini-injetora consiste de um vaso de pressão usinado em latão, com 90mm de altura e 50mm de diâmetro externo, possui uma entrada para o ar e uma para a saída da mistura, como pode ser visto na Figura 3.8. A tampa possui uma haste metálica passante de 190mm de comprimento, com pás na extremidade, para homogeneizar a mistura de cerâmica. Devido a problemas observados durante a injeção da mistura, foram necessários fazer ajustes, como a colocação de um retentor e de um rolamento com vedação em torno do eixo da haste para evitar vazamentos de ar comprimido durante o processo de injeção, e a entrada de ar

durante o processo de vácuo da mistura.

Além disso, foi instalada uma cinta térmica² no vaso de pressão para melhorar o aquecimento da mistura e torná-la mais fluida. Para controlar e manter a temperatura uniforme foi instalado um controlador digital³ junto à cinta e um termopar sob a mini-injetora comunicando-se com o controlador. Posteriormente foi confeccionado um êmbolo adaptável ao vaso de pressão para melhor impulsionar a mistura para o interior do molde durante o processo de injeção. Isto foi necessário porque o ar comprimido formava canais preferenciais de injeção, o que levava à formação de defeitos.

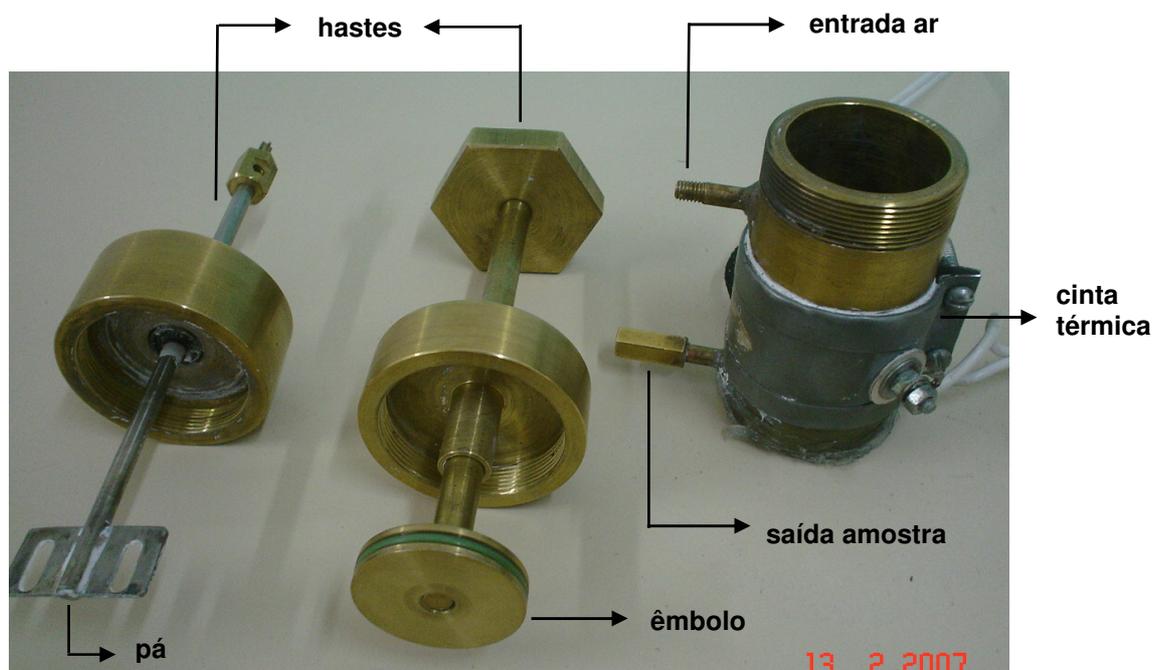


Figura 3.8 – Mini-injetora de baixa pressão em latão. Pode ser visto a haste de pás, utilizada para homogeneizar a mistura e a haste de êmbolo, utilizada para injetar a amostra no molde.

Para acelerar o processo e melhorar a fluidez da mistura, os ligantes foram misturados ao pó em uma cápsula de porcelana com aquecimento, antes de serem adicionados à mini-injetora.

² Resitec – Caxias do Sul – www.resistec.com.br

³ Novus – Porto Alegre – www.novus.com.br

3.4. Extração dos ligantes

A extração do ligante por aquecimento (*debinding*) é realizada ao ar, em um recipiente contendo um leito de alumina (A-1000SG), em que as peças ficam totalmente encobertas (*wicking*), conforme Figura 2.27. Os ligantes fundidos e com baixa viscosidade, ao migrarem do interior do corpo a verde para a superfície, são absorvidos pela alumina que envolve a peça cerâmica, impedindo que se forme uma descontinuidade líquido-vapor na superfície da amostra, que poderia provocar a formação de defeitos. A queima procede neste ambiente até a temperatura de 250 °C, por aproximadamente 40h, com controle na rampa de aquecimento, em forno elétrico Sanchis (1200 °C), modelo BTT. A definição das rampas de aquecimento baseou-se em trabalhos realizados anteriormente [8, 53, 61]. Este processo é necessário porque conforme a temperatura sobe, aumenta a remoção de ligantes por evaporação na superfície, e quando o nível de saturação deste é suficientemente reduzido, o ligante restante na mistura dirige-se para a superfície onde poderá evaporar.

3.5. Pré-sinterização e Sinterização

Assim que os ligantes orgânicos são extraídos, as molas são retiradas do leito de pó e são colocadas novamente no forno elétrico Sanchis, para serem pré-sinterizadas ao ar, como pode ser visto na Figura 3.9, até uma temperatura de 1000 °C/2horas com rampa de aquecimento de oito horas. Após este tratamento, as peças receberam um acabamento, por lixamento, para eliminar defeitos superficiais

existentes e melhorar a aparência externa.



Figura 3.9 – Câmara do forno elétrico Sanchis com molas pré-sinterizadas.

Em seguida todas as peças foram sinterizadas ao ar, como pode ser visto na Figura 3.10, sobre superfície refratária contendo uma fina camada de pó de alumina (A1 – Alcoa), para que as peças não ficassem aderidas ao substrato de refratário, em um forno elétrico Lindberg (1700 °C), modelo Blue M, com rampa de temperatura de 1°C/min até 1600°C. A sinterização procede, a esta temperatura, por aproximadamente 2 horas.



Figura 3.10 – Câmara do forno Lindberg com molas sinterizadas.

3.6. Ensaaios

Diversos ensaios foram realizados para caracterizar as molas cerâmicas e suas propriedades físicas e mecânicas.

3.6.1. Análise térmica

A análise termogravimétrica (*TGA – Thermal Gravimetric Analysis*) e a análise térmica diferencial de varredura (*DSC – Differential Scanning Calorimetry*), podem ser utilizadas para avaliar o comportamento dos ligantes usados na confecção de amostras cerâmicas, com relação ao tempo e a temperatura. A *DSC* mede o fluxo de calor entre o material testado e o material de referência como uma função da temperatura, de modo que ambos são mantidos à mesma temperatura, que é alterada sob condições controladas. Na *TGA*, a perda ou ganho de massa do material detectado como função da temperatura enquanto o material é aquecido ou resfriado.

Neste trabalho, a *TGA* foi utilizada para se obter a curva de decomposição e/ou evaporação dos ligantes nas misturas com pó de alumina. E as análises de *DSC* foram realizadas com o objetivo de obter o ponto de fusão dos diversos ligantes utilizados na mistura. Para a realização destes ensaios foram utilizados o *DSC 50 – Shimadzu* e o *TGA 50*, também da *Shimadzu*, do Laboratório de Polímeros (LPOL), da UCS.

3.6.2. Densidade

Após a sinterização, a densidade final das molas foi verificada pelo método de Arquimedes, que consiste na medida da massa da amostra seca e da massa da amostra submersa, através do seguinte procedimento:

- 1) Mede-se a massa seca da amostra de cerâmica (m_{seca}), em uma balança digital Bioprecisa, modelo FA 2104N, com precisão de 0,0001g;
- 2) Adiciona-se em um béquer aproximadamente 70mL de água deionizada, coloca-se a amostra de cerâmica submersa, suspensa por um fio de cobre com espessura de 0,06 mm, conforme o esquema ilustrado na Figura 3.11;
- 3) Após imergir a amostra na água, mede-se a massa submersa (m_{submersa}).

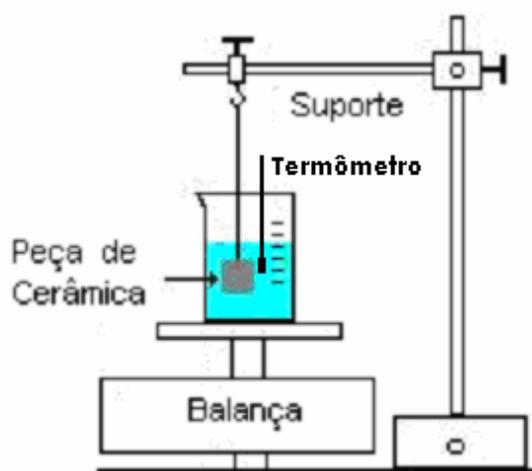


Figura 3.11 - Esquema do aparato montado para medição de densidade.

A densidade das peças foi calculada pela seguinte equação:

$$d = \frac{m_{seca} / m_{submersa}}{d_{\acute{a}gua}} \quad (8)$$

onde:

d = densidade da amostra cerâmica (g/cm^3);

m_{seca} = massa da amostra seca (g);

$m_{submersa}$ = massa da peça submersa em água (g);

$d_{\acute{a}gua}$ = densidade da água na temperatura do ensaio [79].

Como as amostras sinterizadas não apresentaram porosidade aberta, não foi necessário fervê-las para eliminar possíveis bolhas de ar [79].

3.6.3. Dureza

A medida de dureza foi introduzida em 1925 por Smith e Sandland, recebeu o nome de Vickers por que foi a Companhia Vickers-Armstrong Ltda. que fabricou as máquinas para operar esse tipo de dureza [80, 81]. A técnica está baseada no tamanho de impressão causada na superfície da amostra pela carga aplicada no penetrador de diamante. Na dureza Vickers (H_V), a impressão é feita com uma ponteira de diamante com formato de uma pirâmide de base quadrada, com ângulo de 136° entre as faces opostas.

Neste trabalho a mola de cerâmica foi embutida em resina “Cristal” pré-acelerada com catalizador (Disfibra) e deixada em processo de cura durante 24h.

Em seguida, a amostra foi polida com pastas diamantadas de diversas granulometrias, em uma politriz Buehler, modelo Minimet 1000, como pode ser visto na Figura 3.12.

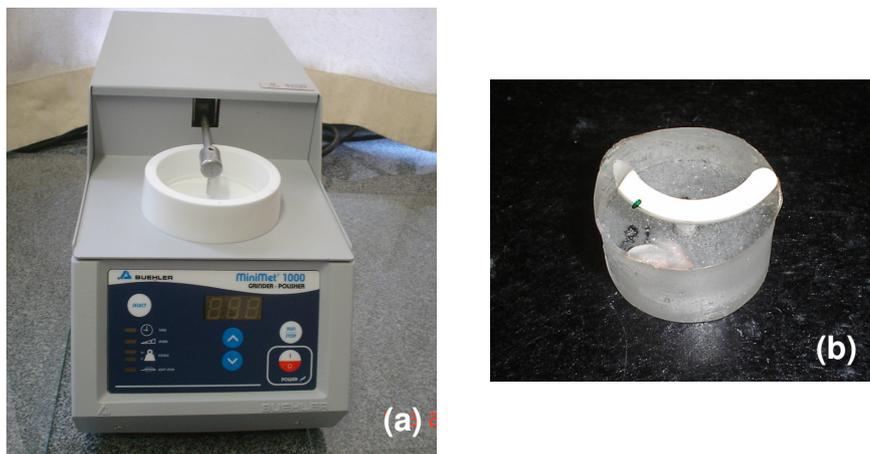


Figura 3.12 – Politriz utilizada no polimento das amostras cerâmicas (a) e mola cerâmica embutida em resina, (b) pronta para a análise de dureza.

A dureza é obtida através de uma relação entre a medida das diagonais da marca piramidal formada e a carga utilizada, através da equação abaixo:

$$H_v = \frac{[2P \operatorname{sen}(\theta/2)]}{a^2} \quad (9)$$

onde:

H_v = dureza Vickers (kgf/mm^2);

P = carga aplicada pelo penetrador Vickers (kgf);

θ = ângulo de inclinação da pirâmide Vickers (136°);

a = comprimento médio da diagonal da impressão (mm).

A análise de dureza das amostras cerâmicas foi realizada em um micro-durômetro Shimadzu HMV-2, como Figura 3.13, com ponteira Vickers e cargas que variam de 500gf até 1000gf, atuando por 10 segundos, no LTPE da UCS.



Figura 3.13 - Micro-durômetro Shimadzu utilizado para medidas de dureza Vickers.

O objetivo de medir a dureza nas molas cerâmicas foi comparar os resultados com dados de literatura, e observar a formação ou não de rachaduras, o que pode ser um indicativo de tenacidade à fratura.

3.6.4. Ensaio de Compressão

O ensaio de compressão das molas sinterizadas foi realizado na máquina de ensaios universal EMIC, modelo DL 3000, do LPOL da UCS, na montagem que pode ser vista na Figura 3.14.



Figura 3.14 - Máquina de ensaios universal EMIC; no detalhe está a célula de carga com a mola cerâmica, prontos para o ensaio.

Neste ensaio foram obtidas as cargas com que as molas rompiam e a deformação sofrida, e foi calculada a constante da mola (K_{cal}), para cada material.

Com as relações entre as cargas aplicadas (F) e as deflexão sofridas (ϵ), foram obtidas curvas F versus ϵ , com o objetivo de verificar se as molas seguem a Lei de Hooke [74, 82], e, também, para determinar a constante de mola das mesmas.

Capítulo 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão discutidos os resultados do processo de moldagem por injeção a baixa pressão, incluindo a importância dos parâmetros empregados na conformação das molas cerâmicas e o melhor tipo de molde. Serão apresentados os resultados dos procedimentos experimentais empregados na análise das misturas cerâmicas a verde através de medidas de análise térmica. Serão descritos, também, os resultados das medidas de densidade feitas em molas a verde e sinterizadas, bem como os resultados de dureza e dos ensaios de ensaio de flexão nas molas cerâmicas sinterizadas. Também serão apresentadas as diversas possibilidades de continuidade deste trabalho.

4.1. Mistura

A temperatura de aproximadamente 90°C para a injeção da mistura nos moldes metálicos, foi definida através da análise *DSC* e trabalhos anteriores [79]. A análise *DSC* da mistura de ligantes revelou que o ponto de fusão da parafina empregada neste trabalho situa-se em torno de 50°C, como ilustra a Figura 4.1. Como a quantidade de parafina é muito maior que os outros ligantes, o seu pico de fusão fica claramente definido no *DSC*.

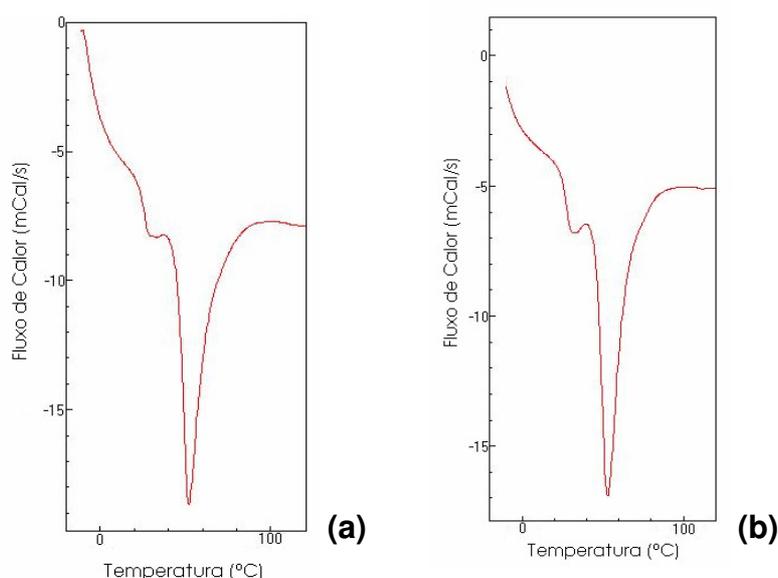


Figura 4.1 – Resultado da análise calorimétrica diferencial (DSC) da mistura de ligantes com (a) alumina e (b) zircônia.

A cera de carnaúba funde em torno de 85°C e a cera de polietileno funde um pouco abaixo de 100°C. Os outros constituintes da mistura também fundem abaixo de 100°C, de modo que a escolha da temperatura de 90°C para a injeção das molas cerâmicas mostrou-se adequada, uma vez que a mistura um pouco mais viscosa facilita o preenchimento do molde de modo homogêneo.

4.2. Moldes Utilizados na Injeção

4.2.1 Cobre

A idéia da utilização de moldes tubulares de cobre que em princípio simplificaria muito o processo mostrou-se pouca adequada e as molas obtidas apresentaram baixa precisão dimensional, pois os tubos foram enrolados manualmente em torno de uma barra cilíndrica, sem auxílio de nenhum

equipamento. Se os moldes, como os da Figura 4.2, não fossem imperfeitos e diferentes entre si, seria possível obter molas de melhor qualidade e com maior reprodutibilidade. Também foi utilizado um torno mecânico para enrolar o tubo de cobre, mas a seção transversal do tubo deformava tornando-se oval.



Figura 4.2 – Moldes de cobre enrolados manualmente.

4.2.2 Latão

A utilização do molde de latão simplificou o processo de fabricação das molas cerâmicas, possibilitando a confecção de maiores quantidades e com melhor semelhança entre si. Entretanto, mesmo com o molde de latão, foram necessários alguns ajustes e melhoramentos, como o revestimento com PTFE e o uso de óleo de silicone para que as molas não quebrassem durante a sua retirada.

O molde mais prático e que apresentou os melhores resultados foi o molde de latão com o macho multipartido, pois a retirada da mola é facilitada pela divisão e abertura do molde, o que não foi possível durante a remoção no molde inteiro.

O latão é barato e de fácil usinagem, mas podem existir materiais que sejam mais adequados para esta finalidade. Isto poderia ser investigado em trabalhos futuros.

4.3 Injeção das Molas Cerâmicas

4.3.1 Molde de Cobre

O processo de injeção da mistura nos moldes de cobre é difícil, pois não foi possível aplicar uma pressão constante devido à injeção ser manual, podendo ocasionar bolhas de ar e falhas na mola. Existe também a necessidade de pré-confeccionar cilindros compactos da mistura cerâmica para que possam ser utilizados na seringa metálica. Já a remoção do tubo de cobre mostrou-se complexa e trabalhosa, devido à necessidade de controlar constantemente a temperatura da solução ácida e/ou do sulfato de cobre, para que não houvesse quebra e amolecimento das molas pelo aumento exagerado da temperatura da solução. Conseqüentemente, alguns pedaços de cobre permaneceram aderidos na superfície da mola, como pode ser visto na Figura 4.3, bem como a formação de uma superfície rugosa e defeituosa, como pode ser visto na Figura 4.4, com diâmetro externo da mola de 30mm.



Figura 4.3 – Pedaços do tubo de cobre aderido na superfície da mola cerâmica.

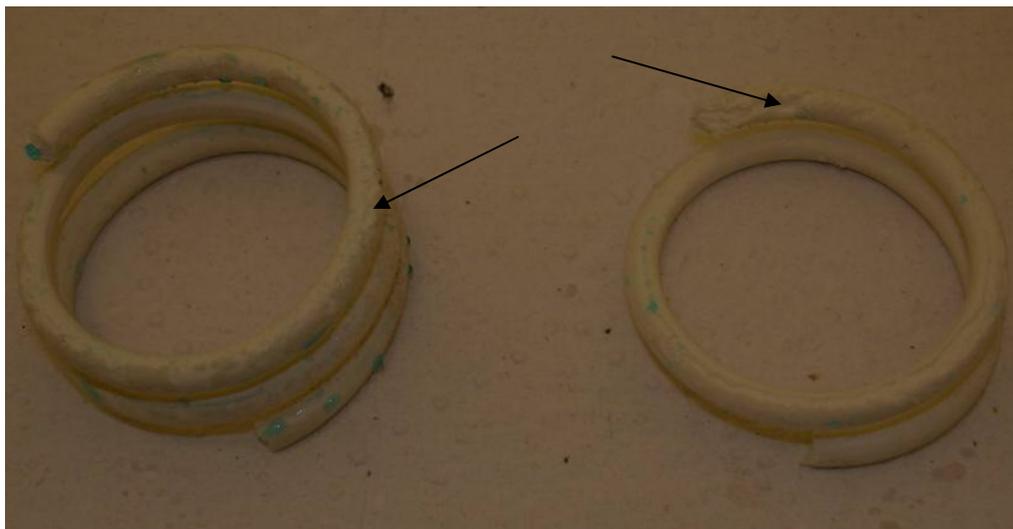


Figura 4.4 – Molas cerâmicas com defeitos superficiais, ocasionados pela remoção do molde de cobre. As setas indicam onde a estão os principais defeitos.

4.3.2 Molde de Latão

Durante o processo de injeção da mistura no molde de latão, foram observados alguns problemas, tais como a temperatura inadequada da mistura e do molde, ocasionando peças defeituosas. A temperatura elevada no tanque da injetora torna a mistura “aerada”, pois há a degradação dos ligantes, como pode ser visto na Figura 4.5a. O molde muito quente produz peças com bolhas e defeitos na superfície, como pode ser visto na Figura 4.5b.

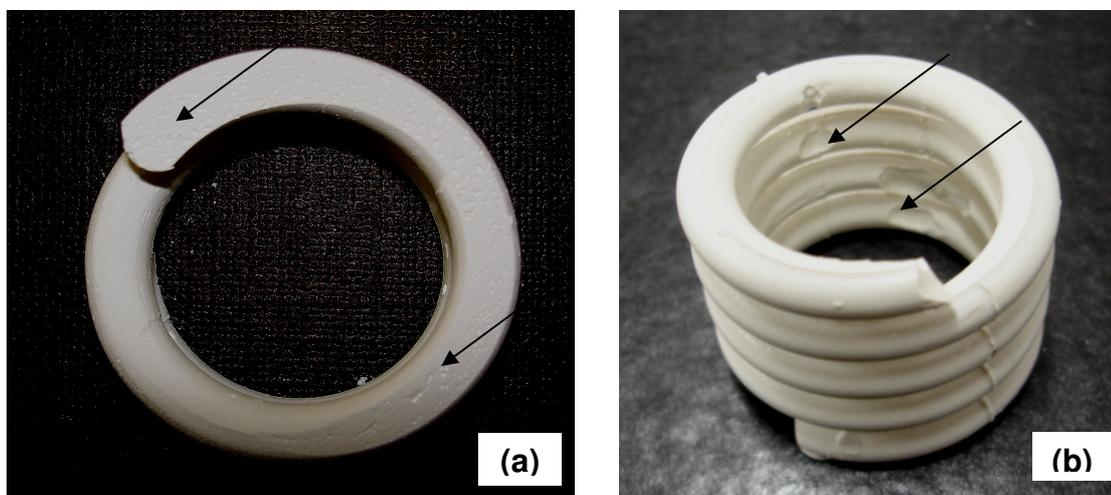


Figura 4.5 – Molas cerâmicas com defeitos devido elevada temperatura (a) da mistura e (b) do molde de latão. As setas indicam onde a estão os principais defeitos.

As junções do molde geraram rebarbas nas molas cerâmicas injetadas, como pode ser visto na Figura 4.6. As rebarbas foram removidas antes da queima das peças, evitando maiores acabamentos por lixamento manual, nas molas após a pré-sinterização.

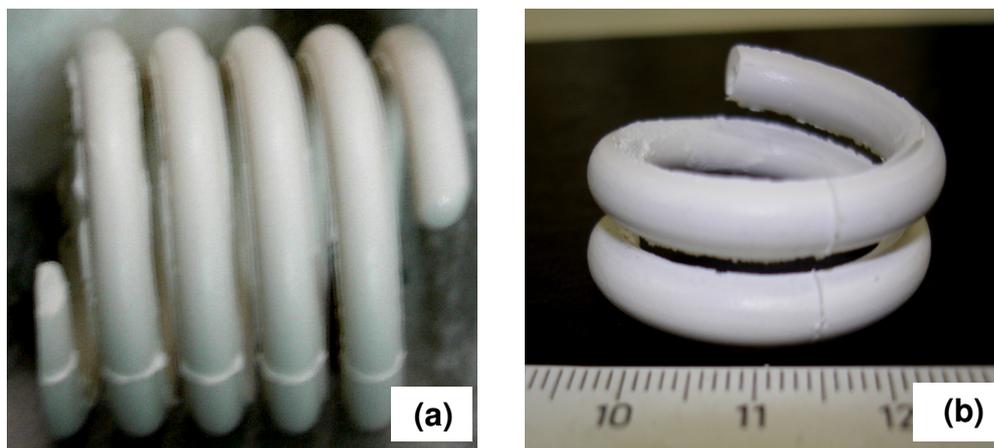


Figura 4.6 – Rebarbas nas molas cerâmicas (a) alumina e (b) zircônia.

Estas rebarbas podem ser evitadas se no momento da confecção do molde for prevista a possibilidade de recobrimento com PTFE, o que não ocorreu neste trabalho. A confecção de um novo molde certamente resolveria a maior parte deste problema.

Uma vez resolvidos total ou parcialmente alguns destes problemas, pode-se obter molas com boa qualidade, como podem ser vistas na Figura 4.7, com diâmetro externo de 30mm.

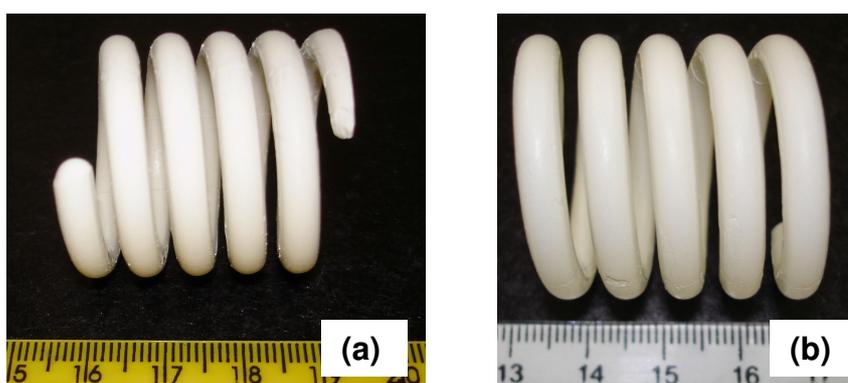


Figura 4.7 – Mola a verde de alumina (a) e de zircônia (b).

4.4 Extração dos ligantes

4.4.1 Análise térmica

Com o objetivo de obter mais informações para a otimização da programação de temperatura dos fornos durante a extração dos ligantes, foram feitas análises termogravimétricas (TGA) das misturas de ligantes contendo alumina e zircônia.

No TGA da mistura de ligantes com alumina e zircônia (Figura 4.8), pode-se observar que a perda de massa se dá principalmente entre 200 °C e 500 °C.

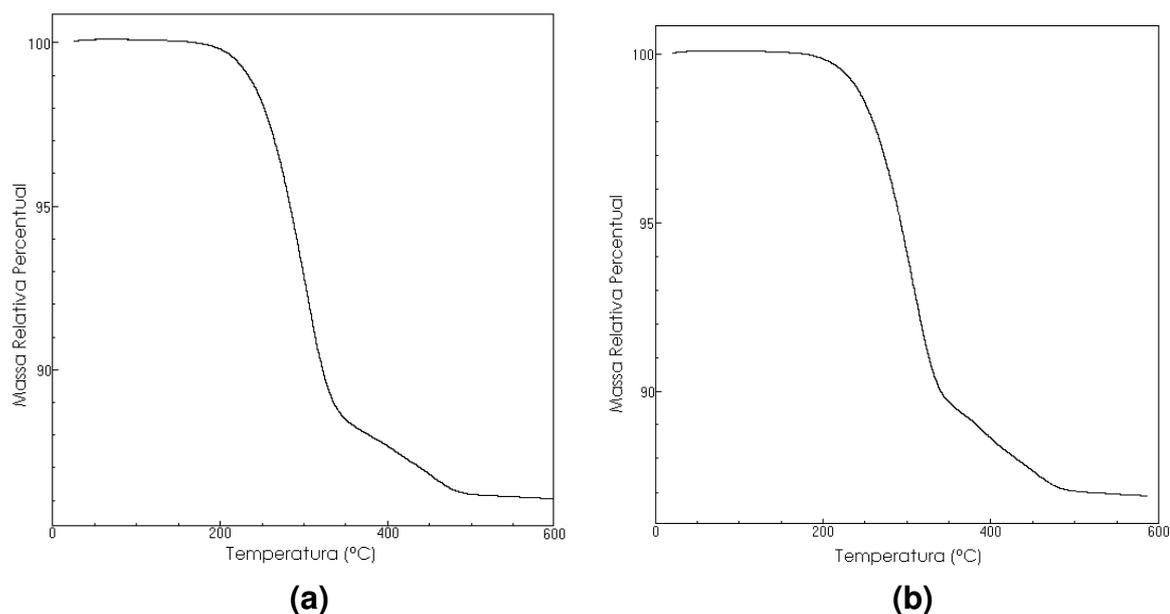


Figura 4.8 – Análise termogravimétrica de (a) alumina com 14% de ligantes e (b) zircônia com 15% ligantes. Amostras queimadas em atmosfera de nitrogênio, com taxa de aquecimento de 20°C/min.

Uma etapa muito crítica no processo de fabricação de peças cerâmicas em geral, e especialmente na moldagem por injeção, consiste no processo de extração dos ligantes.

Por isso é utilizada uma mistura de ligantes com vários componentes que facilita o processo de extração, uma vez que cada componente apresenta uma taxa máxima de degradação em temperaturas distintas.

Na extração dos ligantes ao ar, a quebra de cadeias longas e a evaporação dos produtos é mais rápida, mas forma uma casca dura e possivelmente impermeável à saída de ligante, na superfície das peças. A aparência marrom na superfície da mola (Figura 4.9), sugere que o ligante presente nesta região foi submetido a grandes níveis de degradação e queima incompleta, quando comparado ao meio da peça, que em geral é mais claro. Isso ocorre somente na presença de oxigênio, que é o responsável por este efeito [8].



Figura 4.9 – Mola cerâmica após extração de ligantes (250 °C).

4.5 Sinterização

Apesar de muitas molas injetadas nos moldes de cobre terem quebrado, várias delas apresentaram qualidade satisfatória, como as que podem ser vistas na

Figura 4.10. Esse tipo de molde pode ser utilizado quando o número de amostras necessárias for pequeno e quando houver também a necessidade de diversos tamanhos. Isto ocorre, em geral, quando se desenvolve um novo produto e precisa-se otimizar o processo.

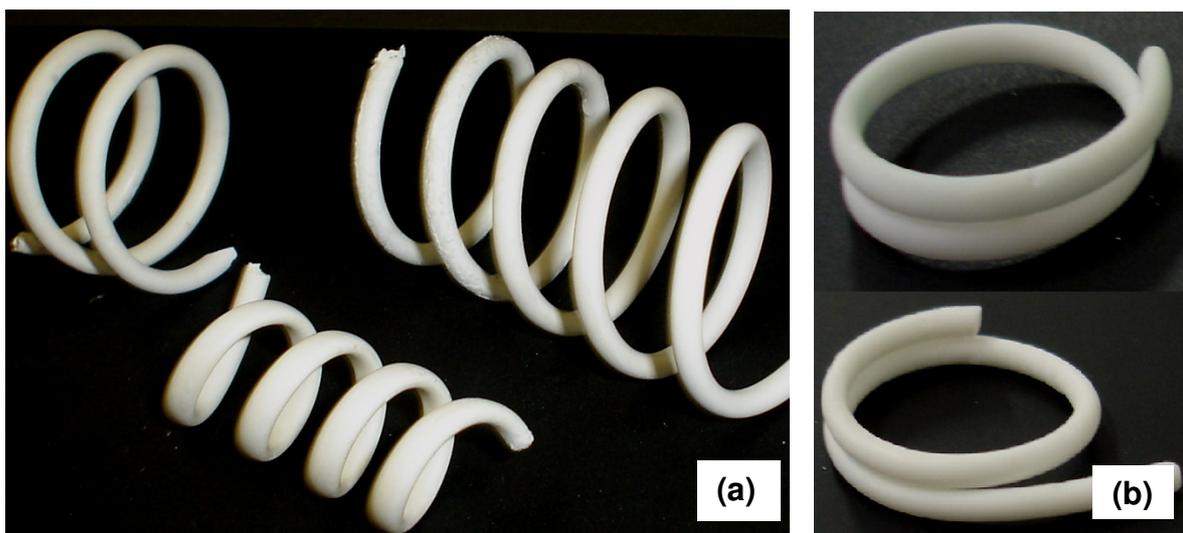


Figura 4.10 – Molas cerâmicas sinterizadas, feitas em molde de cobre (a) alumina e (b) zircônia.

Após a extração dos ligantes as molas foram então sinterizadas e durante este processo apresentaram distorções laterais como pode ser visto na Figura 4.11.



Figura 4.11 – Mola de alumina sinterizada com distorção lateral.

Devido ao problema das distorções, as molas seguintes foram sinterizadas com o auxílio de apoios cilíndricos cerâmicos, como pode ser visto na Figura 4.12,

visando assim, diminuir ou mesmo evitar novas deformações. Conseqüentemente, as molas de alumina, como as que podem ser vistas na Figura 4.13, permaneceram praticamente perfeitas. Notou-se, também, o encolhimento nas molas de alumina de aproximadamente 20%.

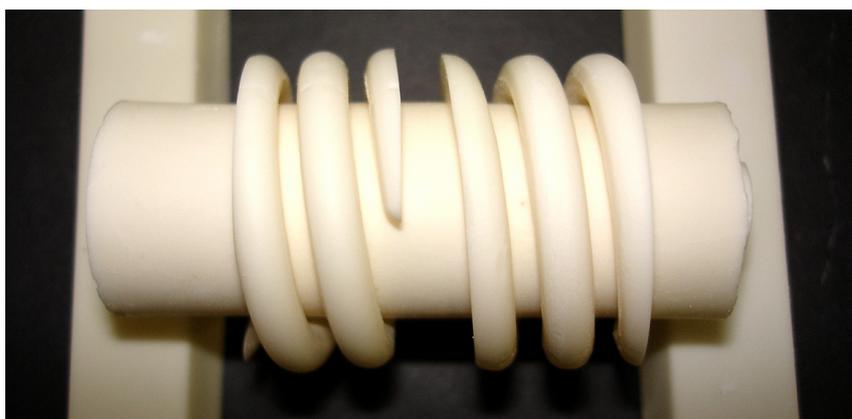


Figura 4.12 – Apoios cilíndricos utilizados na sinterização.

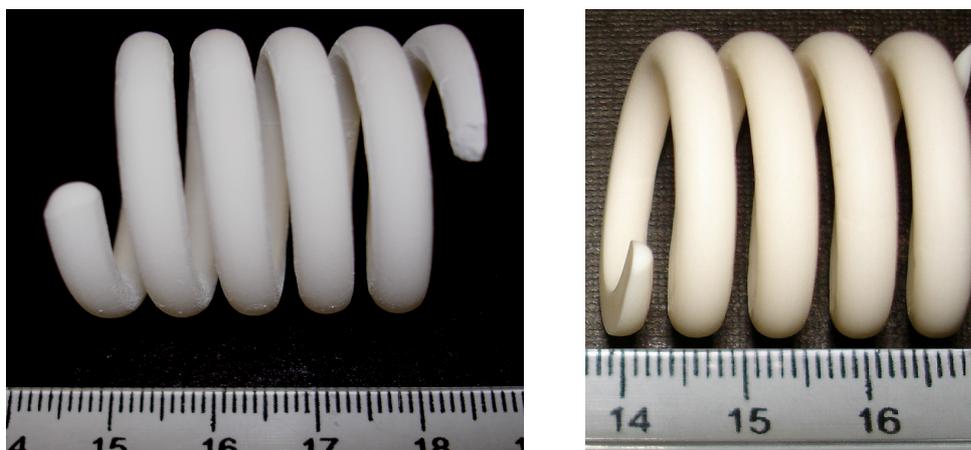


Figura 4.13 – Molas de alumina sinterizadas à 1600°C, com apoios cilíndricos.

Apesar do processo de conformação de molas de ZrO_2 ainda não estar bem desenvolvido, foi possível obter algumas molas de zircônia com boa qualidade, como as que podem ser observadas na Figura 4.14, utilizando-se para isso todo o processo desenvolvido inicialmente para a alumina. Observou-se que o encolhimento das molas de zircônia ficou em torno de 22%.

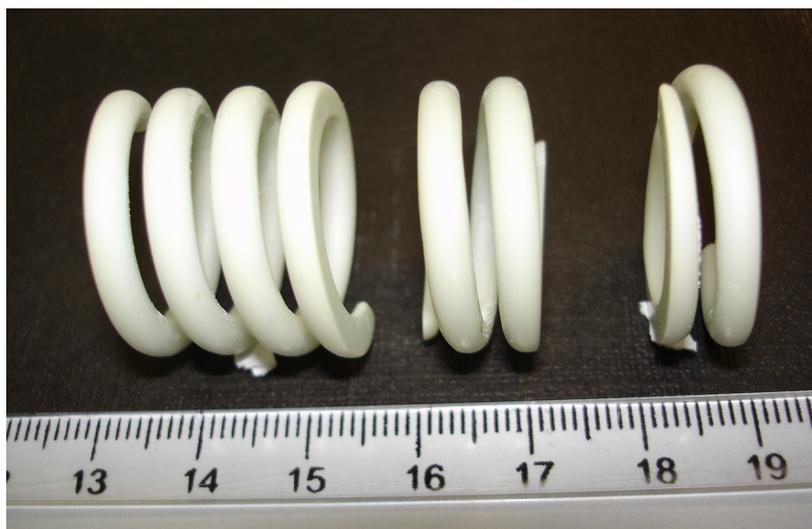


Figura 4.14 – Molas de zircônia sinterizadas.

Apesar da ênfase deste trabalho ser a conformação de molas de alumina e de zircônia por moldagem por injeção em baixa pressão, na próxima seção serão apresentados alguns resultados de dureza e densidade, bem como resultados preliminares de ensaio de resistência a compressão.

4.6 Determinação das Propriedades das Molas Cerâmicas

4.6.1 Medidas de densidade de amostras a verde e sinterizadas

Foram realizadas medidas de densidades dos corpos à verde, para alumina e zircônia, e os resultados médios obtidos foram $2,66 \pm 0,01 \text{ g/cm}^3$ e $3,29 \pm 0,10 \text{ g/cm}^3$, respectivamente.

Na Tabela 4.1 podem ser vistos vários resultados obtidos para as medidas de densidade das molas sinterizadas de alumina e de zircônia. A densidade média

encontrada para a alumina é $3,87\pm 0,01$ g/cm³ (97% DT, DT = densidade teórica) e a densidade média da zircônia é $6,03\pm 0,01$ g/cm³ (99,6% DT)⁴.

Tabela 4.1 – Valores de densidade para as mols de alumina e zircônia, medidos pelo método de Arquimedes.

Alumina (g/cm³)	Zircônia (g/cm³)
3,9079	5,9562
3,8508	6,0954
3,8506	6,0280
3,8984	5,9987
3,9020	6,0153
3,9602	6,0072
3,8599	6,0540
3,8400	5,9738
3,8785	6,0275
3,8445	6,0567
3,8427	6,0674
3,8593	6,0469
3,8602	6,0204
3,8744	
3,8764	
3,8605	
3,8616	
3,8729	
3,8738	
3,8698	

4.6.2 Medidas de dureza das amostras sinterizadas

Os valores médios de dureza encontrados para alumina são aproximadamente os mesmos para as duas cargas (500 gf e 1000 gf), $16,26\pm 0,20$ GPa e $15,95\pm 0,15$ GPa, respectivamente, muito próximos dos valores de literatura (15 GPa) [83]. Para a zircônia os valores médios encontrados, também, são aproximadamente iguais para as duas cargas (500 gf e 1000 gf), $13,7\pm 0,06$ GPa e $13,4\pm 0,05$ GPa, respectivamente, valores muito próximos da literatura (12-13 GPa) [13, 14, 18], como pode ser visto na Tabela 4.2.

⁴ – Densidade Teórica da ZrO₂ TZ-3YS segundo Tosoh (6,05 g/cm³).

Tabela 4.2 – Medidas de dureza Vickers para as molas de alumina e zircônia.

Alumina				Zircônia			
Carga 500 gf (GPa)		Carga 1000 gf (GPa)		Carga 500 gf (GPa)		Carga 1000 gf (GPa)	
16,00	16,57	16,26	15,80	13,80	13,15	13,76	13,49
15,99	16,79	16,12	15,08	14,04	13,09	13,24	13,16
16,76	17,36	15,72	16,41	13,89	13,66	13,15	13,52
17,72	17,91	17,20	17,69	14,06	14,68	13,99	13,78
16,41	16,40	16,70	16,40	13,75	13,94	13,61	13,58
17,12	16,13	15,80	14,97	13,87	14,00	13,18	13,46
18,34	15,60	15,56	15,84	13,93	13,97	13,49	13,34
18,19	14,47	15,62	16,08	13,96	14,36	13,51	13,70
16,53	16,08	15,53	15,57	13,93	13,47	12,99	12,77
17,02	16,51	17,34	14,37	13,81	14,09	13,66	13,40
14,88	17,37	17,07	14,90	13,88	13,68	14,03	12,97
14,91	15,39	15,87	16,16	13,55	13,69	13,80	13,22
14,67	15,11	15,38	16,87	13,35	13,13	13,72	12,59
14,49	17,00	16,43	14,32	13,81	13,46	13,63	13,11
15,73	14,58	15,45	16,18	13,91	13,05	13,71	13,31
				12,63	13,57	13,58	13,10
				13,25	13,45	13,82	13,06
				13,34	13,97	14,08	13,21
				13,68	13,78	13,81	12,91
				13,57	13,72	13,19	13,57

Se forem utilizadas cargas maiores, pode-se fazer ensaios de tenacidade à fratura, que é uma previsão de continuidade deste trabalho [83, 84]. Em ensaios de tenacidade à fratura utilizando-se medidas de dureza, que foram feitos previamente com ZrO₂ Y-PSZ preparada por prensagem e sinterizada a 1500°C (2h), foi necessário utilizar cargas muito elevadas (10 kgf e 20 kgf) para que trincas fossem criadas nos vértices da impressão e, conseqüentemente, a tenacidade pudesse ser medida⁵ (Figura Anexo 1).

⁵ – Trabalho de pesquisa de R.C.D. Cruz, J.E. Zorzi e C.A. Perottoni.

4.6.3 Ensaios de Resistência à Compressão

Foi observado, Tabela 4.3, que as molas de alumina, com diâmetro médio do fio de 3,81 mm e diâmetro médio da mola de 21,44 mm rompiam com carga aplicada média ($F_{\text{máx}}$) de aproximadamente $89,3 \pm 7,1$ N e tiveram deflexão relativa a carga aplicada máxima ($\epsilon_{\text{relativa}}$) de $9,37 \pm 1,16\%$. As incertezas calculadas referem-se ao desvio padrão da média. Na Tabela 4.3, encontram-se também, o número de espiras ativas (N_a) e a constante de mola experimental (K_{exp}) para cada mola de alumina. Esta constante da mola foi obtida como a declividade das curvas de carga aplicada *versus* deflexão, para cada mola (Figura 4.15). Molas com constante de $26,66 \pm 5,0$ N/mm à $254,17 \pm 5,0$ N/mm foram obtidas com um número de espiras ativas de $1,5 \pm 0,5$ a $4,5 \pm 0,5$.

Tabela 4.3 – Dados dos ensaios de compressão para as molas de alumina.

Amostras	$F_{\text{máx}}$ (N)	$\epsilon_{\text{máx}}$ (mm)	$\epsilon_{\text{relativo}}$ (%)	N_a	K_{exp} (N/mm)	$N_a \cdot K_{\text{exp}}$
Mola 01	94,47	3,27	12,247	4,5	26,66	$120,0 \pm 26,2$
Mola 02	65,33	1,78	8,906	3,0	36,84	$110,5 \pm 23,8$
Mola 03	65,24	1,58	10,842	2,5	31,43	$78,6 \pm 20,1$
Mola 04	105,94	0,89	9,164	2,0	154,77	$309,5 \pm 78,0^*$
Mola 05	106,73	0,5	5,286	1,75	230,21	$402,9 \pm 115,4^*$
Mola 06	147,44	0,64	6,184	2,0	254,17	$508,3 \pm 127,5^*$
Mola 07	86,13	1,58	18,764	1,75	53,86	$94,3 \pm 28,3$
Mola 08	35,22	0,82	4,042	3,0	43,05	$129,1 \pm 26,2$
Mola 09	102,32	1,94	13,784	3,0	38,65	$116,0 \pm 24,5$
Mola 10	98,69	0,91	7,194	2,5	102,41	$256,0 \pm 52,7^*$
Mola 11	73,08	0,63	4,301	2,5	112,94	$282,4 \pm 57,8^*$
Mola 12	71,71	1,37	11,599	2,25	39,66	$89,2 \pm 22,8$
Mola 13	94,27	0,4	13,784	2,75	218,62	$601,2 \pm 110,2^*$
Mola 14	103,50	0,48	5,105	1,5	223,65	$335,5 \pm 112,1^*$

A última coluna da Tabela 4.3 mostra o produto do número e espiras pela constante experimental de cada mola de alumina, considerando as incertezas. A incerteza estimada no número de espiras (N_a) é de 0,5 e a incerteza do ajuste da reta para a constante de mola experimental foi estimado em 5,0 N/mm. Pode-se

observar que este produto deve ser constante, de acordo com a equação (7). De fato, com exceção das molas marcadas com um asterisco, o produto $Na \cdot K_{exp}$ é constante dentro da incerteza estimada. Deve-se notar que as molas que mais se afastaram do comportamento esperado são precisamente aquelas que romperam com $\epsilon_{relativo}$ menor (com exceção das molas 4 e 13). Maiores esforços devem ser dispendidos para melhorar a reprodutibilidade do processo de fabricação e para eliminar defeitos oriundos da moldagem.

Pode-se observar que o gráfico da carga aplicada em função da deflexão sofrida, para a mola de alumina na Figura 4.15, existe uma função linear para as molas testadas, que seguem a Lei de Hooke (equação 5). Isto foi também observado por Hamilton [74] e Qiu [82].

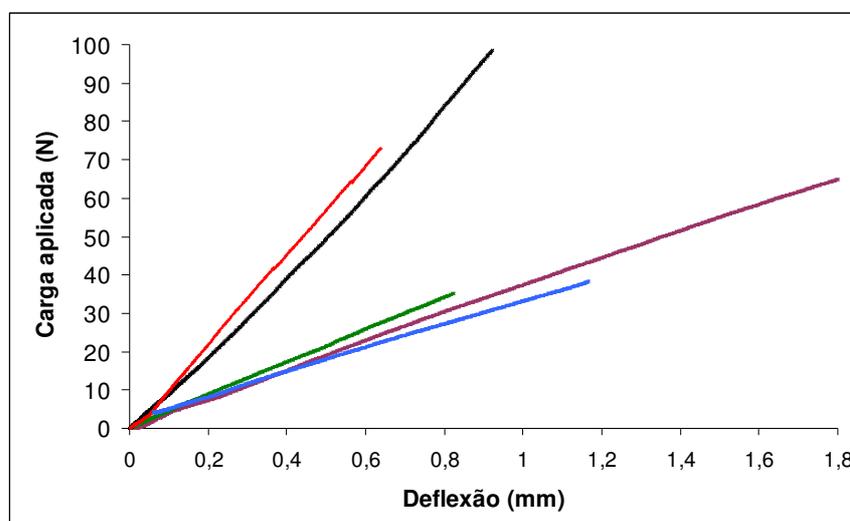


Figura 4.15 – Carga aplicada versus deflexão de algumas molas de alumina.

No gráfico da Figura 4.16, observa-se a correlação entre a carga aplicada *versus* número de espiras ativas, na mola cerâmica. Neste gráfico nota-se que quanto maior a mola, maior será a probabilidade de encontrar defeitos críticos.

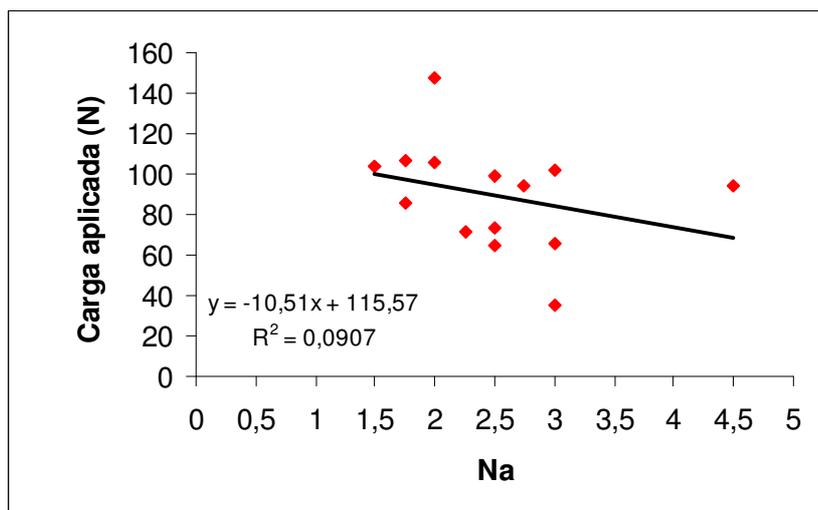


Figura 4.16 – Carga aplicada versus número espiras ativas (N_a), para molas de alumina.

Da mesma maneira que foi obtido e calculado os dados para a alumina, foram, também feitos para a zircônia. Na Tabela 4.4 estão os valores obtidos durante os ensaios de compressão para as molas de zircônia. Verificou-se que as molas de zircônia, com diâmetro médio do fio de 3,69 mm e diâmetro médio da mola de 22,96 mm rompiam com carga média de aproximadamente $95,7 \pm 10,2$ N e tiveram deformação relativa de $12,4 \pm 1,61\%$. Molas com constante de $21,77 \pm 5,0$ N/mm à $156,27 \pm 5,0$ N/mm foram obtidas com um número de espiras ativas de $1,1 \pm 0,5$ a $3,5 \pm 0,5$.

Tabela 4.4 – Dados dos ensaios de compressão para as molas de zircônia.

Amostras	$F_{\text{máx}}$ (N)	$\epsilon_{\text{máx}}$ (mm)	$\epsilon_{\text{relativo}}$ (%)	N_a	K_{exp} (N/mm)	$N_a * K_{\text{exp}}$
Mola 01	101,83	2,04	10,548	3,5	59,54	$208,4 \pm 34,5$
Mola 02	53,96	1,1	9,899	2,25	46,33	$104,2 \pm 25,8$
Mola 03	129,59	1,02	13,905	1,5	156,27	$234,4 \pm 78,5$
Mola 04	98,69	1,42	16,045	1,1	78,95	$86,8 \pm 39,9$
Mola 05	105,16	3,31	17,069	3,0	21,77	$65,3 \pm 18,5$
Mola 06	84,76	0,77	6,885	2,0	104,92	$209,8 \pm 53,4$

No gráfico da Figura 4.16, pode-se observar a curva de carga aplicada *versus* deflexão sofrida para a mola de zircônia. Da mesma maneira que a alumina, também a zircônia apresenta função linear para as molas testadas, confirmando deste modo a Lei de Hooke.

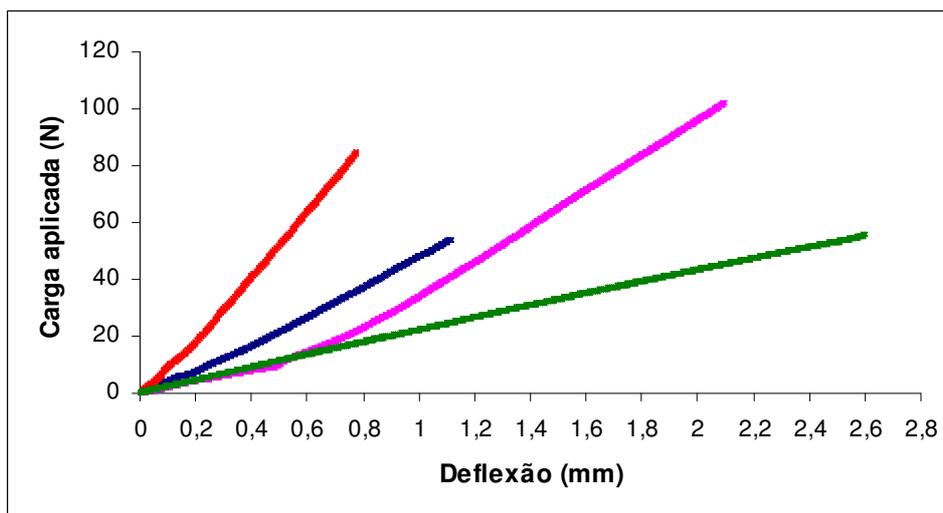


Figura 4.17 – Carga aplicada versus deflexão para molas de zircônia.

No gráfico da Figura 4.18, observa-se a correlação entre a carga aplicada *versus* o número de espiras ativas para molas de zircônia. Da mesma maneira que para as molas de alumina, quanto maior a mola, maior será a probabilidade de encontrar defeitos críticos.

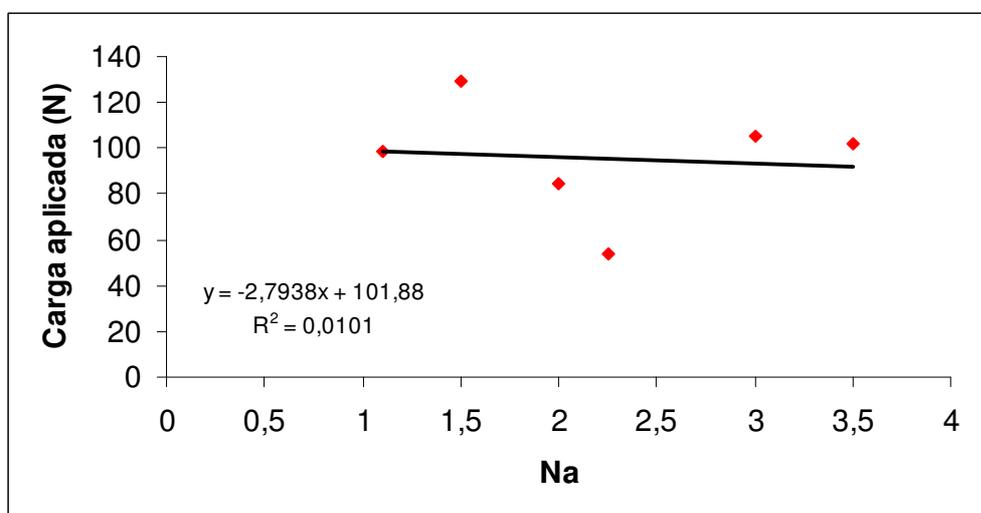


Figura 4.18 - Carga aplicada versus número espiras ativas (N_a), para molas de zircônia

Como o número de molas obtido até o término deste trabalho foi pequeno, poucos ensaios foram realizados. Apesar disto, os resultados sugerem que, dentro das incertezas experimentais, as molas de alumina e de zircônia apresentaram tensão de ruptura e de deformação máxima relativa similares.

Uniformizado o processo, reduzido o número de variáveis (número de espiras ativas, defeitos, entre outros) uma continuação natural deste trabalho será buscar relações entre as propriedades mecânicas das molas e características estruturais e microestruturais dos materiais cerâmicos usados na sua produção.

Capítulo 5

CONCLUSÃO

De acordo com os resultados obtidos no decorrer deste trabalho, podem-se delinear algumas conclusões e estabelecer, em linhas gerais, os passos para a continuação deste trabalho.

O processo de *LPIM*, utilizado neste trabalho, é muito interessante para a conformação de peças complexas, sendo barato e relativamente simples, mas apresenta diversas dificuldades na etapa de remoção dos ligantes. Para empregar com sucesso este método de conformação com alumina e zircônia, foi necessário utilizar uma formulação à base de ceras. Também foi necessário, desenvolver e confeccionar moldes para a injeção dos pós cerâmicos e mini-injetora para a utilização com zircônia.

A utilização dos moldes de cobre mostrou-se pouco adequada, pois as molas obtidas apresentaram baixa precisão dimensional, devido ao fato dos tubos serem enrolados manualmente sem o auxílio de nenhum equipamento. A utilização do molde de latão multipartido, revestido com PTFE, melhorou o processo de fabricação das molas cerâmicas, possibilitando a confecção de quantidades maiores e com melhor semelhança entre si.

O processo de injeção da mistura apresentou alguns problemas, tanto nos moldes de cobre como nos de latão. Nos moldes de cobre a aplicação de uma pressão constante é difícil porque todo o processo é manual, e a remoção do tubo

de cobre é complexa e trabalhosa. Já com os moldes de latão os problemas foram a temperatura inadequada da mistura e do molde, ocasionando molas com defeitos. Após a realização de diversas injeções e alguns ajustes, os problemas nos moldes de latão foram resolvidos em parte, e foi possível obter molas com boa qualidade.

A análise termogravimétrica (TGA) foi utilizada para otimizar a programação de temperatura durante a extração dos ligantes. Observou-se que a maior parte da perda de massa ocorre entre 200 °C e 500 °C.

Durante o processo de sinterização das molas cerâmicas foram observadas distorções laterais, esse problema foi reduzido utilizando cilindros cerâmicos no interior da mola.

Para avaliar as propriedades mecânicas das molas cerâmicas produzidas foram realizadas medidas de densidade e de dureza nas molas à verde e em molas sinterizadas. Para as molas sinterizadas, a densidade medida da alumina é 97% DT e para a zircônia 99,6% DT. Os resultados da dureza das molas cerâmicas ficaram muito próximos aos valores da literatura, tanto para as molas de alumina como para as molas de zircônia.

O ensaio de compressão realizado nas molas foi utilizado para verificar a carga com que as molas rompiam, a deformação sofrida e a linearidade das curvas carga aplicada *versus* deflexão. Para a alumina verificou-se que as molas sofrem deformação de $9,37 \pm 1,16\%$ e para a zircônia $12,4 \pm 1,61\%$, e ambas, obedecem a linearidade da Lei de Hooke.

O conjunto de resultados obtidos neste trabalho demonstra que é possível a confecção de molas cerâmicas utilizando o processo de moldagem por injeção a baixa pressão. As molas obtidas dos moldes de cobre apresentam qualidade satisfatória, apesar de muitas terem quebrado durante a remoção do tubo de cobre.

Esse tipo de molde pode ser utilizado quando o número de amostras for pequeno e quando houver a necessidade de diversos tamanhos. As molas obtidas dos moldes de latão mostram maior semelhança entre si, e possibilita a confecção de maiores quantidades devido à facilidade de extração da mola do molde.

Os resultados sugerem que, dentro das incertezas experimentais, as molas de alumina e de zircônia apresentam tensão de ruptura e de deformação máxima relativa similares.

Uniformizado o processo, reduzido o número de variáveis (número de espiras ativas, defeitos, entre outros) um desdobramento natural do trabalho será buscar relações entre as propriedades mecânicas das molas e características estruturais e microestruturais dos materiais cerâmicos usados na sua produção.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] CALLISTER Jr., W.D. **Ciência e engenharia de materiais: Uma introdução**. Rio de Janeiro: LTC. 2002.
- [2] ZANOTTO, E.D., PANDOLFELLI, V.C. Classificação de materiais cerâmicos. **Cerâmica**, v. 255, p. 16A-20A, 1992.
- [3] REED, J.R. **Principles of Ceramics Processing**. New York: John Wiley e Sons Inc. 1995.
- [4] RICHERSON, D.W. **Modern Ceramic Engineering**. New York: Marcel Dekker Inc. 1992.
- [5] ZORZI, J.E. **Conformação de Cerâmicas de Alta Tecnologia com Formas Complexas**. 1996. f. Dissertação de mestrado - Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PPGEM), UFRGS, Porto Alegre, 1996.
- [6] BRESSIANI, J.C., BRESSIANI, A.H.A. Cerâmicas à base de zircônia. **Inf. INT**, v. 20(41), jan/april 1988.
- [7] MUNRO, R.G. Evaluated material properties for a sintered alfa-alumina. **Journal American Ceramic Society**, v. 80(8), p. 1919-1928, 1997.
- [8] ZORZI, J.E. **Produção de Peças de Cerâmica Avançada com Perfil Complexo**. 2001. f. Tese de doutorado - Programa de Pós-graduação em Ciências dos Materiais (PGCIMAT), UFRGS, Porto Alegre, 2001.
- [9] BECK, H. **Estudo do Comportamento mecânico de cerâmicas de CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃ consolidadas com vidro e por infiltração, visando aplicações estruturadas**. 2006. f. Dissertação de Mestrado - INPE, São José dos Campos, 2006.
- [10] SANTOS, P.S., SANTOS, H.S., TOLEDO, S.P. Standard Transition Aluminas, Electron Microscopy Studies. **Materials Research**, v. 3(4), p. 104-114, 2000.
- [11] VAN VLACK, L.H. **Princípios de Ciência dos Materiais**. São Paulo: Edgard Blücher. 1970.
- [12] DUABILI FILHO, J., ROCHA, J.C. Cerâmica de alta alumina. **Inf. INT**, v. 20(41), p. 19-23, jan./abril 1988.
- [13] CAHN, R.W., HAASEN, P., KRAMER, E.J. in *Materials Science and Technology*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- [14] STEVENS, R. Zirconia and zirconia ceramics. **Magnesium Elektron**, v. (113), 1986.
- [15] HANNINK, R.H.J., KELLY, P.M., MUDDLE, B. Transformation toughening in zirconia containing ceramics. **Journal American Ceramic Society**, v. 83(3), p. 461-487, 2000.
- [16] RÜHLE, M., HEUER, A.H. **Phase transformations in ZrO₂ – containing ceramics: II, the martensitic reaction in t-ZrO₂**. in *Advances in Ceramics - Science and Technology of Zirconia II*. Ohio: The American Ceramic Society. p. 14-32, 1984.
- [17] BOSCHI, A.O. Fabricação de cerâmicas avançadas. **Inf. INT**, v. 20(41), p. 16-18, jan/abril 1998.
- [18] LEE, S.W., HSU, S.M., SHEN, M.C. Ceramic Wear Maps: Zirconia. **Journal American Ceramic Society**, v. 76(8), p. 1937-1947, 1993.
- [19] SMITH, W.F. **Princípios de ciência e engenharia de materiais**. Lisboa: McGraw-Hill. 1998.

- [20] JUE, J.F., VIRKAR, A.V. Fabrication, Microstructural Characterization, and Mechanical Properties of Polycrystalline t'-Zirconia. **Journal American Ceramic Society**, v. 73(12), p. 3650-3657, 1990.
- [21] LANTERI, V., HEUER, A.H., MITCHELL, T.E. **Tetragonal Phase in the System ZrO_2 - Y_2O_3** . in *Advances in Ceramics - Science and Technology of Zirconia II*. Ohio: American Ceramic Society Inc. p. 118-130, 1984.
- [22] MUCCILLO, R., MUCCILLO, E.N.S. Pesquisa e desenvolvimento em cerâmicas eletro-eletrônicas no IPEN. **Cerâmica**, v. 45(294), 1999.
- [23] ZANOTTO, E.D., MIGLIORE, A.R.J. Propriedades mecânicas de materiais cerâmicos: Uma introdução. **Cerâmica**, v. 37(247), jan/fev 1991.
- [24] KRIEGESMANN, J. Principles of processing for technical ceramics. **Cfi/Ber**, v.69(3), p. 96-101, 1992.
- [25] KINGERY, W.D., BOWEN, H.K., UHLMANN, D.R. **Introduction to ceramics**. New York: J. Wiley. 1976.
- [26] www.dynacer.com. Disponível Acesso em: 20/02/2007.
- [27] HLAVAC, J. **The technology of glass and ceramic: an introduction - Glass Science and Technology**. Vol. 4. New York: Elsevier Scientific Publishing Company. 1983.
- [28] ROWLANDS, R.R. A review of the slip casting process. **Ceramic Bulletin**, v.45(1), 1996.
- [29] SCHILLING, C.H. **Slip casting**. in *Engineering Materials Handbook. Ceramic and Glasses*. ASM International. p. 153-160, 1991.
- [30] IGA, T. Packing density of alumina powder mixtures with variety of size distributions. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, v. 103(8), p. 850-856, 1995.
- [31] KELLER, J.M., ULBRICH, R.R., HABER, R.A. Rheological Characterization of Slips. **The American Ceramic Society Bulletin**, v. 76(3), p. 87-91, 1997.
- [32] TARUTA, S., et all. Slip Casting of Alumina Powder Mixtures with Bimodal Size Distribution. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, v. 108(3), p.254-260, 2000.
- [33] MENEZES, C.A.B., et all., *Conformação de peças cerâmicas de ZrO_2 - Y_2O_3 por colagem de barbotinas*, in *Congresso Brasileiro de Ciências dos Materiais*. 1998.
- [34] HOTZA, D. Artigo revisão: Colagem de Folhas Cerâmicas. **Cerâmica**, v. 43, p. 283-284, 1997.
- [35] <http://diamond.kist.re.kr/cerapedia/process/jgl003.html>. Disponível Acesso em: 20/02/2007.
- [36] CAWLEY, J.D. Solid freeform fabrication of ceramics. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 4, p. 483-489, 1999.
- [37] BASKARAN, S., MAUPIN, G.D., GRAFF, G.L. Freeform fabrication of ceramics. **The American Ceramic Society Bulletin**, v., p. 53-58, july 1998.
- [38] SMITH, P.L. Tales of rapid prototypes. **American Machinist**, v., p. 52-59, july 1997.
- [39] SLADE, C.E., EVANS, J.R.G. Freeforming ceramics using a thermal jet printer. **Journal of Materials Science Letters**, v. 17, p. 1669-1671, 1998.
- [40] BLAZDELL, P.F., EVANS, J.R.G. Preparation of ceramic inks for solid freeforming using a continuous jet printer. **Journal of Materials Synthesis and Processing**, v. 7(6), p. 349-356, 1999.

- [41] LEE, I.S. Development of monoclinic HBO₂ as an inorganic binder for SLS of alumina powder. *Journal Materials Science Letters*, v.17, p. 1321-1324, 1998.
- [42] SERCOMBE, T.B., SCHAFFER, G.B. Freeform fabrication of functional aluminium prototypes using powder metallurgy. *Journal of Materials Science Letters*, v. 34, p. 4245-4251, 1999.
- [43] MORISSETTE, S., LEWIS, A. Solid Freeform fabrication of aqueous alumina-poly(vinyl alcohol) gelcasting suspensions. *Journal American Ceramic Society*, v. 83(10), p. 2409-2416, 2000.
- [44] CHOI, D.S., et all. A new rapid prototyping system using universal automated fixturing with feature based CAD/CAM. *Journal of Materials Processing Technology*, v. 113, p. 285-290, 2001.
- [45] CAI, K.e.a. Solid freeform fabrication of alumina ceramic parts through a lost mould method. *Journal of the European Ceramic Society*.
- [46] AINSLEY, C., REIS, N., DERBY, B. Freeform fabrication by controlled droplet deposition of powder filled melts. *Journal of Materials Science Letters*, v.37, p. 3155-3161, 2002.
- [47] JENG, J.Y., LIN, M.C. Mold fabrication and modification using hydrid processes of selective laser cladding and milling. *Journal of Materials Processing Technology*, v. 110, p. 98-103, 2001.
- [48] BAUER, W., KNITTER, R. Development of a rapid prototyping process chain for the proction of ceramic microcomponents. *Journal of Materials Science*, v. 37, p. 3127-3140, 2002.
- [49] KNITTER, R., BAUER, W. Ceramic microfabrication by rapid prototyping process achains. *Sadhanã*, v. 28(1 & 2), p. 307-318, feb/april 2003.
- [50] LENK, R. Rapid prototyping of ceramic components. *Advanced Engineering Materials*, v. 2(1-2), p. 40-47, 2000.
- [51] KNITTER, R., et all. Manufacturing of ceramic microcomponents by a rapid prototyping process chain. *Advanced Engineering Materials*, v. 2(3), p. 49-52, 2001.
- [52] MANGELS, J.A., TRELA, W. **Ceramic components by injection molding**. in *Advances in Ceramics – Forming of Ceramics*. American Ceramic Society Inc. p. 220-223, 1983.
- [53] ZORZI, J.E., PEROTTONI, C.A., JORNADA, J.A. Moldagem por injeção em baixa pressão de peças complexas de cerâmicas avançadas produzidas com pós submicrométricos. *Cerâmica*, v. 50, p. 202-208, 2004.
- [54] GERMAN, R.M., HENS, K.F., LIN, S.T.P. Key Issues in Powder Injection Molding. *Ceramic Bulletin*, v. 70(8), p. 1294-1302, 1991.
- [55] LENK, R. Hot-Moulding – An interesting forming process. *CFI/Ber*, v. (10), p.636-642, 1995.
- [56] LENK, R., KRIVOSHCHÉPOV, A.P. Effect of surface-active substances on the rheological properties of silicon carbide suspensions in paraffin. *Journal American Ceramic Society*, v. 83(2), p. 273-276, 2000.
- [57] MANGELS, J.A. Low-pressure injection molding. *American Ceramic Society Bull*, v. 73(5), p. 37-41, 1994.
- [58] TOY, Ç., PALACI, Y., BAYKARA, T.A. A new ceramic thread-guide composition via low-pressure injection molding. *Journal Material Processing Technology*, v. 51, p. 211-222, 1995.
- [59] MUTSUDDY, B.C., FORD, R.G. **Ceramic Injection Molding**. London: Chapman & Hall. 1995.

- [60] LIN, S.T., GERMAN, R.M. Interaction between binder and powder in injection moulding of alumina. **Journal of Materials Science**, v. 29, p. 5207-5212, 1994.
- [61] ZORZI, J.E., PEROTTONI, C.A., JORNADA, J.A.H. Wax-based binder for low-pressure injection molding and the robust production of ceramic parts. **Industrial Ceramics**, v. 23(1), 2003.
- [62] GERMAN, R.M. **Powder injection Molding**. New York: Metal Powder Ind. Fed. 1990.
- [63] TRUNEC, M., CIHLAR, J. Thermal removal of multicomponent binder from ceramic injection mouldings. **Journal European Ceramic Society**, v. 22, p. 2231-2241, 2002.
- [64] EVANS, J.R.G. Particle Contact Before Firing. **Journal European Ceramic Society**, v. 17, p. 161-169, 1997.
- [65] TRUNEC, M., CIHLAR, J. Thermal debinding of injection moulded ceramics. **Journal European Ceramic Society**, v. 17, p. 203-209, 1997.
- [66] OLIVEIRA, R.V.B., et all. Moldagem por injeção de pós cerâmicos: Remoção da parafina e do polipropileno utilizados como veículo orgânico. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 14(3), p. 150-155, 2004.
- [67] TRUNEC, M., CIHLAR, J. Removal of thermoplastic binders from ceramic green bodies. **Ceramics Silikáty**, v. 41(2), p. 67-80, 1997.
- [68] VAN VLACK, L.H. **Propriedade dos materiais cerâmicos**. São Paulo: Blücher Ltda. 1973.
- [69] GERMAN, R.M. **Fundamentals of sintering**. in *Engineering Materials Handbook - Ceramic and Glasses*. ASM International. p. 260-269, 1991.
- [70] SILVA, A.G.P., ALVES Jr, C. A sinterização rápida: sua aplicação, análise e relação com as técnicas inovadoras de sinterização. **Cerâmica**, v. 44(290), 1998.
- [71] MACEDO, Z.S., HERNANDES, A.C. Sinterização ultra-rápida de materiais cerâmicos usando radiação laser. **Cerâmica**, v. 26(300), 2000.
- [72] NIEMAN, G. **Elementos de máquinas**. Vol. 1. São Paulo: Edgard Blücher Ltda. 1971.
- [73] MELCONIAN, S. **Elementos de máquinas**. São Paulo: Ática. 2000.
- [74] HAMILTON, T., et all. Experimental investigation on the mechanical performance of helical ceramic springs. **Journal of Materials Science**, v. 38, p. 3331-3335, 2003.
- [75] KAYA, C., BUTLER, E.G. Zirconia-toughened alumina ceramics of helical spring shape with improved properties from extruded sol-derived pastes. **Scripta Materialia**, v. 48, p. 359-364, 2003.
- [76] WRIGHT, J.K., THOMSON, R.M., EVANS, J.R.G. On the fabrication of ceramic windings. **Journal of Materials Science**, v. 25, p. 149-156, 1990.
- [77] PEARCE, D., HOLMES Piezoelectric Springs for Novel Geophone Sensors. <http://www.irc.bham.ac.uk/theme3/cmpt.pdf>, v. (02/02/2007).
- [78] http://www.ikts.fhg.de/publications/jahresberichte/jb2004/forsch_sh_en.html. Disponível Acesso em: 20/02/2007.
- [79] LIDE, D.R., Handbook of Chemistry and Physics. 85^aed., New York: CRC Press. 2004-2005.
- [80] SOUZA, S.A.d. **Ensaio mecânicos de materiais metálicos. Fundamentos Teóricos e Práticos**. 5^a ed., São Paulo: Edgard Blücher. 1982.
- [81] GARCIA, A., SPIM, J. A., SANTOS, C. A. dos. **Ensaio dos Materiais**. Rio de Janeiro: LTC

- [82] QIU, K.Q., REN, Y.L. Fabrication and mechanical properties of glassy coil springs. **Materials Letters**, v. 60, p. 1851-1853, 2006.
- [83] PONTON, C.B., RAWLINGS, R.D. Vickers indentation fracture toughness test - Part 1: Review of literature and formulation of standardised indentation toughness equations. *Materials Science and Technology*, v.5, p.865-871, sep.1989.
- [84] PONTON, C.B., RAWLINGS, R.D. Vickers indentation fracture toughness test - Part 2: Application and critical evaluation of standardised indentation toughness equations. *Materials Science and Technology*, v.5, p.961-976, oct.1989.

ANEXOS

Colagem de barbotina de aluminas submicrométricas comerciais

(Slip casting of commercial aluminas with fine powder)

J. Catafesta¹, R. Andreola¹, C. A. Perottoni^{2,4}, J. E. Zorzi^{3,4}

¹PGMAT, ²CCET/DEFQ, ³CCET/DENQ, Universidade de Caxias do Sul

R. Francisco Getúlio Vargas, 1130, Cidade Universitária, Caxias do Sul, RS 95070-560

⁴Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS 91501-970

jezorzi@ucs.br

Resumo

O processo de moldagem de peças cerâmicas conhecido como colagem de barbotina é um processo antigo, mas que ainda é muito utilizado devido ao seu baixo custo, simplicidade e pelas excelentes propriedades mecânicas das peças sinterizadas. Boas propriedades mecânicas são obtidas quando o pó de partida tem tamanho de partícula submicrométrico. Neste trabalho foram moldadas peças cerâmicas por colagem de barbotina com três aluminas comerciais com partículas submicrométricas e, após a sinterização, foram medidas algumas de suas propriedades, como dureza, densidade e resistência ao desgaste. As barbotinas não flocularam e foram obtidas peças de excelente qualidade, sendo que as peças moldadas com a alumina de menor tamanho de partícula apresentaram a melhor dureza, elevada densidade (chegando a 99% da densidade teórica) e o menor coeficiente de desgaste. Peças de alumina de alta qualidade podem ser usadas em inúmeras aplicações, desde a indústria têxtil até em aplicações biomédicas.

Palavras-chave: alumina, colagem, sinterização, propriedades.

Abstract

The molding of ceramics parts by slip casting is an ancient process, but it is still very used because of low cost, simplicity and excellent mechanical properties of sintered parts. Better mechanical properties are obtained when the initial powder have small average particle size. In this work, ceramic parts were molded by slip casting of three commercial submicrometer-sized alumina powders. After sintering, some properties of these ceramic parts were measured, including hardness, density and wear coefficient. The slips do not flocculate, resulting in ceramic parts with excellent quality. Ceramic parts made with the alumina powder of smaller particle size exhibited high hardness, high density (99% TD) and lower wear coefficient. High quality alumina parts such as that produced in this work can be used in many applications, from textile industry to biological applications.

Keywords: alumina, slip casting, sintering, properties.

INTRODUÇÃO

A colagem de barbotina é um processo muito antigo e largamente empregado na produção de peças cerâmicas devido à sua relativa simplicidade e baixo custo de investimento. É normalmente descrito como a consolidação de partículas cerâmicas de uma suspensão coloidal, através da remoção da parte líquida, por um molde absorvente [1]. Em outras palavras, na suspensão (barbotina) a parte líquida, geralmente água, é retirada por meio de um molde poroso, normalmente gesso. Quando a água é absorvida pelo molde, ocorre a aproximação das partículas de pó, em suspensão na água, na superfície do molde. Após a formação da parede com a espessura desejada, o eventual excedente de barbotina pode ser drenado, deixando-se o que resta de água na parede formada ser absorvido pelo molde, quando então temos a peça a verde [2]. Entre as vantagens deste método temos a obtenção de formas relativamente complexas, com paredes finas e uniformes, economia em pequenas produções e moldes mais baratos.

Apesar da técnica de colagem de barbotina ser antiga, é necessário o desenvolvimento de uma formulação (pó

cerâmico + aditivos de moldagem) adequada, de acordo com as características de cada pó cerâmico. Se a barbotina não estiver bem dispersa, as propriedades das peças podem ficar aquém do desejado, gerando peças defeituosas, com paredes irregulares. Estas peças defeituosas terão suas propriedades mecânicas ou estruturais prejudicadas, após a sinterização, por defeitos ocorridos no processo de conformação. Então, o objetivo deste trabalho foi desenvolver barbotinas com diferentes pós de alumina submicrométrica e comparar algumas de suas principais propriedades, como dureza, densidade e resistência ao desgaste. A partir de pós muito finos podemos obter peças cerâmicas com porosidade menor e, conseqüentemente, maior densidade e melhores propriedades mecânicas. Peças com alta qualidade possuem aplicações nas mais diversas áreas, desde guia-fios da indústria têxtil e bicos de jateamento abrasivo até aplicações biomédicas [3].

Princípios físicos

O processo de colagem de barbotina se assemelha à filtração. Em ambos os casos existem diferenciais de pressão

que provocam a difusão da água através dos sólidos. O diferencial de pressão na colagem se deve às ações capilares que transportam a água através do gesso [1].

A taxa de crescimento da espessura da camada depositada na parede do molde de gesso diminui com o inverso da espessura da parede formada [4]:

$$\frac{dL_1}{dt} = \frac{(-\Delta P)}{2CL_1} \quad (\text{A})$$

Após integração,

$$t = \frac{CL_1^2}{(-\Delta P)} \quad (\text{B})$$

onde t é o tempo necessário para a formação de uma camada depositada de espessura L_1 e ΔP é a queda de pressão através da parede. A constante C inclui a viscosidade do líquido, a quantidade de líquido na suspensão, o fator de empacotamento das partículas e o coeficiente de permeabilidade. Estas equações supõem um depósito não-compressível e, como isso não é completamente verdadeiro, a espessura do depósito irá aumentar mais lentamente do que o previsto [5]. A velocidade de deposição varia com a quantidade de água na suspensão: quanto mais água, mais vagaroso o processo, pois a água deve ser filtrada através do depósito formado. Altos valores de viscosidade são marcados por altas velocidades de deposição. Velocidades de deposição mais lentas produzem melhor empacotamento das partículas e melhor densidade a verde [6]. Deste modo, uma barbotina deve ter baixa viscosidade para que ocorra uma melhor formação de camada e para evitar o aparecimento de bolhas de ar. Portanto, uma boa dispersão é necessária também para assegurar a máxima fluidez com um mínimo de água.

Através da colagem de barbotina, se pode conseguir corpos a verde com alta densidade, devido às grandes forças capilares envolvidas que atuam de modo a formar uma parede compacta de partículas sobrepostas, principalmente em se tratando de um pó formado por partículas pequenas.

Aditivos

O meio mais usado na colagem é a suspensão aquosa, onde a aglomeração e a decantação são evitadas com o uso de dispersantes ou defloculantes [7].

O pH no qual o potencial zeta (ζ) é nulo é chamado de ponto isoelétrico. Neste pH a repulsão entre as partículas é mínima e a suspensão floclula resultando em uma suspensão muito viscosa (o ponto isoelétrico da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ varia entre 8 e 9) [8]. Suspensões muito viscosas formam peças com paredes irregulares [1, 9], mas se o pH da suspensão estiver suficientemente distante do ponto isoelétrico a mesma poderá se manter dispersa sem o uso de defloculante.

Para que a dispersão ocorra, é necessário que seja alcançada uma condição de equilíbrio entre as forças de atração e repulsão entre as partículas e a força de gravidade.

A função do dispersante é evitar aglomerações de partículas, o que pode ser conseguido tornando-as eletricamente carregadas. Para isso modifica-se o pH da suspensão adicionando-se uma base (OH^-) ou um ácido (H^+). Quando as cargas das partículas são idênticas, há uma repulsão eletrostática entre elas. Se estas forças são suficientes para superar a atração de van der Waals, o sistema ficará bem disperso. Este estado de dispersão não é único, pois existem vários graus de dispersão, dependendo da magnitude das forças repulsivas.

As suspensões devem possuir valores de pH intermediários, de modo a evitar o desgaste do molde de gesso por corrosão. Apesar disso, em suspensões dispersas sem uso de defloculante, costuma-se usar valores extremos de pH para se obter uma suspensão estável por longo período [6].

Uma suspensão bem dispersa mostra um comportamento próximo ao newtoniano, em contraste com a floclada, que tem um comportamento pseudoplástico [6]. As características reológicas da suspensão têm grande influência sobre o processo de formação do compacto a verde e seus eventuais defeitos. A reologia da suspensão depende, entre outras coisas, dos aditivos e impurezas presentes, da distribuição de tamanho de partículas, da área superficial e de modificações coloidais [6].

Outros fatores que afetam a moldagem, além da viscosidade, pH e dispersante são a concentração de sólidos e as condições de moldagem. Controlando estes fatores se obtém os melhores compactos a verde [7].

Existe uma quantidade ideal de dispersante. Dispersante em excesso pode se comportar como aglutinante e com isso as peças aderem ao molde e não se consegue extraí-las. Pode-se adotar um valor um pouco abaixo do ideal por razões de cinética de formação de parede [10]. Por exemplo, uma suspensão totalmente defloculada tende a formar uma parede com menor permeabilidade do que uma parcialmente dispersa [7].

O ácido cítrico vem sendo usado como dispersante em suspensões de alumina, principalmente porque forma um ânion carboxilato na superfície, provocando mudanças na carga superficial e, conseqüentemente, a repulsão entre as partículas [11, 12].

Outro aditivo que se torna necessário para a conformação de peças cerâmicas por colagem de barbotina é o ligante. O álcool polivinílico (PVA) é um exemplo de aditivo que pode ser usado como ligante [12]. O propósito da adição do ligante é aumentar a resistência do corpo a verde, o suficiente para que ele possa ser manipulado e receber acabamento [13]. Mas a presença do ligante provoca aumento da viscosidade da barbotina, o que faz com que a concentração de sólidos deva ser diminuída, reduzindo assim a velocidade de formação de parede da peça a verde [1, 13].

Moldes

Os moldes utilizados na colagem de barbotina geralmente são de gesso de alta permeabilidade e pequeno tamanho de poro de modo a absorver a água da barbotina sem escoamento das partículas em suspensão para dentro da parede do molde.

Normalmente o diâmetro dos poros dos moldes de gesso é em torno de 0,1 μm , o que é menor que o diâmetro médio de partículas usualmente empregado em suspensões. Deste modo não ocorre migração significativa das partículas para dentro dos capilares do molde.

A vantagem deste tipo de molde são o custo relativamente baixo, simplicidade no manuseio, porosidade controlada e boa exatidão dimensional. Estes moldes podem ser secados e reaproveitados.

MATERIAIS E MÉTODOS

Matérias-primas

Neste trabalho utilizaram-se como matérias-primas, três aluminas (Al_2O_3) comerciais: A-16SG, A-1000SG e CT-3000SG, todas da empresa Alcoa S.A.. As aluminas foram utilizadas como recebidas e a composição e propriedades segundo o fabricante são as seguintes:

Alumina A-16SG: Al_2O_3 – 99,82%, N_2O – 0,07%, SiO_2 – 0,03%, Fe_2O_3 – 0,02%, CaO – 0,02% e MgO – 0,05%. Área superficial = 8,9 m^2/g ; porcentagem que passou pela peneira 325 mesh = 99,9%; densidade a verde (5000 psi) = 2,18 g/cm^3 ; densidade sinterizada = 3,90 g/cm^3 (1540 °C); retração na sinterização = 17,5%; tamanho médio de partícula = 0,4 μm .

Alumina A-1000SG: Al_2O_3 – 99,8%, N_2O – 0,07%, SiO_2 – 0,03%, Fe_2O_3 – 0,02%, CaO – 0,02% e MgO – 0,04%. Área superficial = 8,4 m^2/g ; porcentagem que passou pela peneira 325 mesh = 99,9%; densidade a verde (5000 psi) = 2,14 g/cm^3 ; densidade sinterizada = 3,85 g/cm^3 (1540 °C); retração na sinterização = 17, %; tamanho médio de partícula = 0,4 μm .

Alumina CT-3000SG: Al_2O_3 – 99,8%, N_2O – 0,08%, SiO_2 – 0,03%, Fe_2O_3 – 0,02%, CaO – 0,02% e MgO – 0,07%. Área superficial = 7,5 m^2/g ; porcentagem que passou pela peneira 325 mesh = 99,9%; densidade pressionada (90 MPa) = 2,25 g/cm^3 ; densidade sinterizada = 3,90 g/cm^3 (1540 °C); retração na sinterização = 16,8%; tamanho médio de partícula = 0,5 μm .

Formulações

Vários experimentos foram realizados na tentativa de estabelecer a melhor formulação para a barbotina A-16SG, pois para partículas de pequeno tamanho, freqüentemente encontram-se dificuldades na sua dispersão. Os experimentos iniciais foram realizados a partir da análise da literatura [6, 7, 14] e foram sendo alterados até se obter a melhor formulação para este pó cerâmico. Uma vez obtida uma formulação estável e com baixa viscosidade, a mesma formulação foi aplicada à alumina A-1000SG, pois os dois pós possuem tamanho médio de partícula semelhantes e não foram necessárias alterações. A formulação utilizada foi a seguinte (em massa):

69,4% de alumina;

24,7% de água deionizada;

0,8% de ácido cítrico (reagente analítico - Vetec 99,5% - diluído a 10%);

0,12% de solução do defloculante IQA PAC-C (Indústrias

Químicas Arujá Ltda - solução 1:3);

5% de ligante álcool polivinílico (PVA) Airvol 540 – alta densidade (diluído a 10%);

algumas gotas de antiespumante IQA E05 (Indústrias Químicas Arujá Ltda).

O pH das barbotinas das aluminas A-16SG e A-1000SG foi de aproximadamente 8,8.

Estes materiais são misturados em moinho de bolas de alumina por 20 h. Após a barbotina ser retirada do moinho, deixa-se em repouso para a eliminação das bolhas de ar que ainda restam e após, está pronta para ser vertida nos moldes de gesso previamente preparados e secos em estufa com circulação de ar.

Após a colagem, as peças secam dentro dos moldes à temperatura ambiente até a retirada da maior quantidade de água possível e, após a abertura dos moldes, as peças terminam de secar ao ar.

Em seguida, as peças são pré-sinterizadas a 1000 °C/1 h e, após receberem acabamento, são sinterizadas ao ar, sobre uma superfície refratária recoberta com uma fina camada de pó de alumina A-1 (da Alcoa), com rampa de aquecimento de 1 °C/min até 1600 °C. A sinterização se processa, a esta temperatura por mais duas horas. Dependendo da aplicação, após a sinterização, as peças podem ser polidas com pastas diamantadas para melhorar o acabamento e diminuir o atrito superficial.

Com a formulação acima a barbotina de alumina CT-3000SG ficou muito viscosa, sendo necessário desenvolver uma nova formulação para este pó:

64,0 % de alumina;

29,0% de água deionizada;

1,0% de ácido cítrico (reagente analítico - Vetec 99,5% - diluído a 10%);

1,0% de Dispersal 130 (BetzDearborn Brasil Ltda);

5% de ligante álcool polivinílico (PVA) Airvol 540 – alta densidade (diluído a 10%);

algumas gotas de antiespumante IQA E05 (Indústrias Químicas Arujá Ltda).

O pH desta suspensão foi de 8,6. A queima das peças de alumina CT-3000SG seguiu os mesmos passos descritos acima.

Análises das peças sinterizadas

Para a análise de algumas propriedades das peças produzidas durante este trabalho foram realizados ensaios de microdureza, densidade e resistência ao desgaste. Para as medidas de dureza e de desgaste, as amostras foram embutidas em resina e polidas com pastas diamantadas. Utilizou-se um microdurômetro Shimadzu (type M), equipado com uma ponteira de diamante Knoop, e as amostras foram ensaiadas com carga de 500 g por 15 s. O coeficiente de desgaste foi estimado usando um Calowear Tester (modelo CSEM, Centre Suisse d' Electronique et de Microtechnique). Neste ensaio, uma esfera de aço, em contato com a superfície da amostra, gira acionada por um eixo. Sobre a esfera é gotejada uma suspensão abrasiva de SiC, cujo tamanho médio de partícula situa-se em torno de 5 μm , que provocará o desgaste da amostra. O resultado será a formação de uma cratera, cujo diâmetro é

medido por microscopia óptica. A partir deste diâmetro pode-se calcular o coeficiente de desgaste, que é definido como o volume de material arrancado por distância percorrida e pela força aplicada pela esfera [15, 16]. Um esquema deste ensaio e um exemplo de cratera obtida podem ser vistos na Fig. 1. A densidade das amostras sinterizadas foi medida em balança analítica utilizando-se o método de Arquimedes.

As amostras polidas foram aquecidas a 1450 °C por 60 min para revelar o contorno de grão. Estas amostras foram observadas em microscópio eletrônico de varredura da marca Jeol JSM 6060.

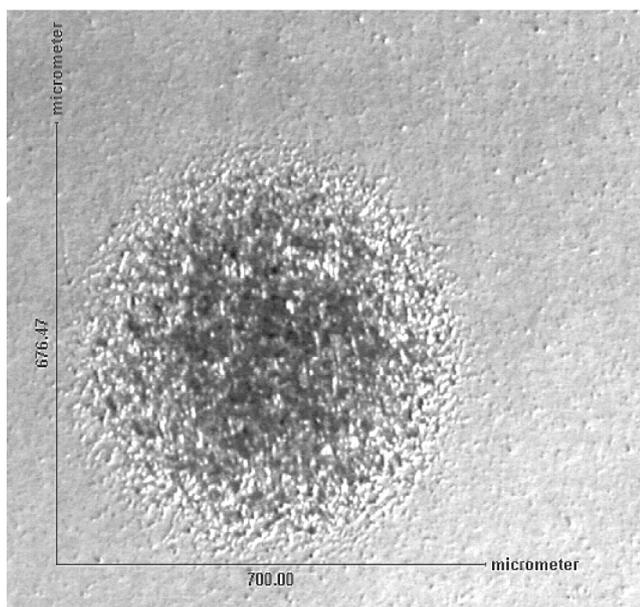
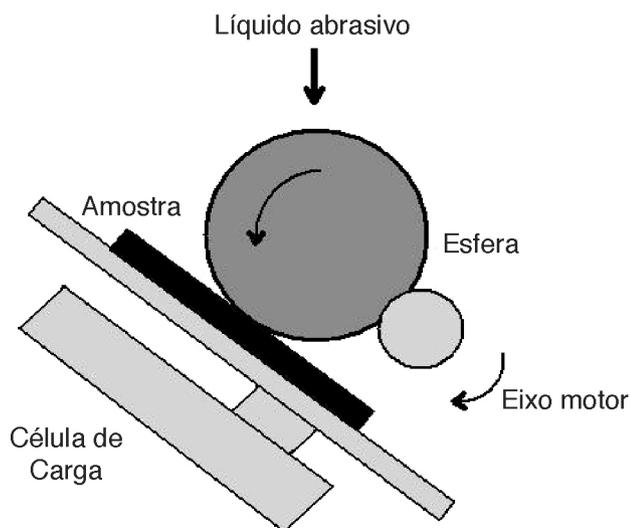


Figura 1: Esquema do ensaio de desgaste utilizando o equipamento Calowear (adaptado de [17]) e exemplo de cratera obtida por este método de ensaio.

[Figure 1: Schematic representation of the Calowear tester equipment (adapted from [17]) and an example of crater obtained by this method.]

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As barbotinas não ficaram bem defloculadas somente com a adição do dispersante comercial. Para reduzir a viscosidade das suspensões foi necessário adicionar ácido cítrico. O mesmo pode ser dito em relação ao ligante PVA. O índice de perda de peças por quebra no manuseio foi muito elevado. Sem o PVA as peças não podem ser manuseadas e nem receber acabamento pré-queima, uma vez que não

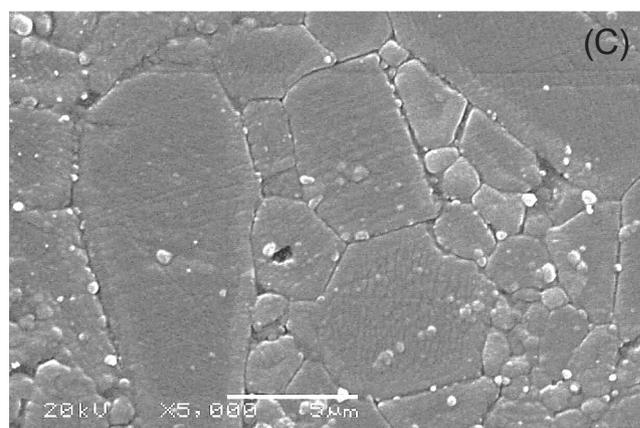
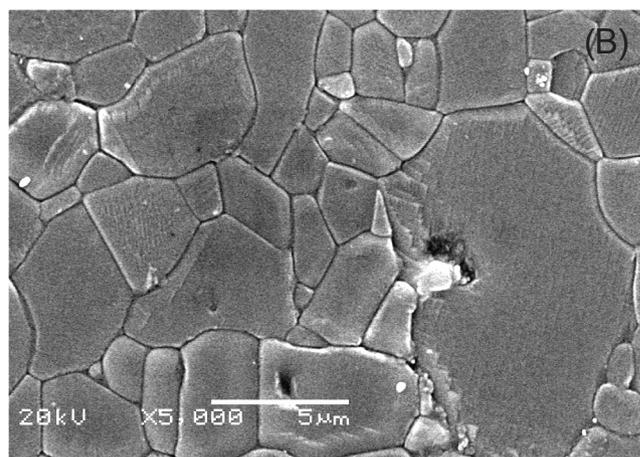
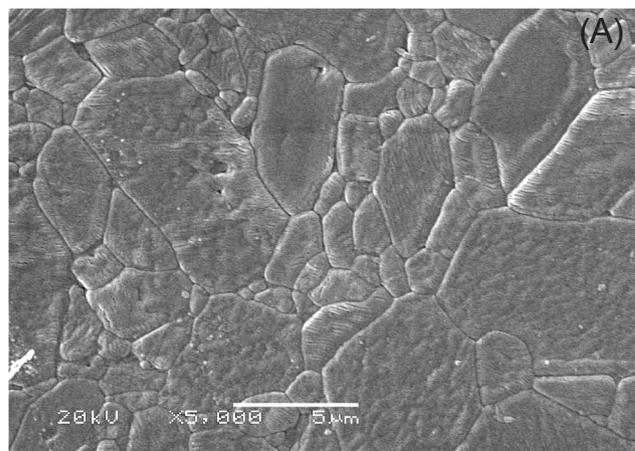


Figura 2: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (5000x): (a) A-16SG, (b) A-1000SG e (c) CT-3000SG. [Figure 2: SEM micrographs (5000x): (a) A-16SG, (b) A-1000SG and (c) CT-3000SG.]

Tabela I - Resultados dos ensaios nas amostras das aluminas.

[Table I - Experimental results obtained with some alumina samples.]

Alumina	Densidade (g/cm ³) teórica	% densidade (kgf/mm ²)	Dureza Knoop (500g)	Coefficiente de Desgaste (x10 ⁻¹³ m ² N ⁻¹)
A-16SG	3,94±0,01	99,0±0,3	1677±26	7,7±0,1
A-1000SG	3,93±0,01	98,7±0,3	1628±27	7,3±0,1
A-3000SG	3,91±0,01	98,2±0,3	1580±26	7,4±0,1

possuem suficiente resistência mecânica. Uma vez que a suspensão foi vertida nos moldes, o tempo necessário para a formação das peças é de 1 a 6 h, dependendo da espessura de parede desejada. Como o pH é um pouco elevado, o número de peças que podem ser coladas por molde não é muito grande, sendo que a qualidade vai diminuindo com o uso.

A densidade das peças cerâmicas sinterizadas, variou entre 98,2% a 99% da densidade teórica da alumina (Tabela I), dependendo do pó cerâmico, da espessura e da geometria das peças. Depois de sinterizadas, o tamanho de partícula cresceu de uma ordem de magnitude em relação ao pó cerâmico (Fig. 2). Também foi observado que todas as aluminas ficaram bem sinterizadas, formando um corpo cerâmico de alta densidade e excelentes propriedades mecânicas, sendo que os melhores resultados das medidas de densidade foram obtidos com a alumina A-16SG (Tabela I), valores estes que foram comparados com a literatura [18].

Nos ensaios de microdureza Knoop, os melhores resultados obtidos também foram com a alumina A-16SG (Tabela I). Os resultados das medidas do coeficiente de desgaste, que também podem ser vistos na Tabela I, não sugerem uma diferença significativa entre as aluminas estudadas, e aparentemente não possuem relação direta com a densidade e a dureza obtidas.

Os resultados obtidos demonstram que é possível a produção de peças de alumina para os mais variados fins, com alta qualidade, pelo método de colagem de barbotina, a partir de diferentes pós submicrométricos, de modo a

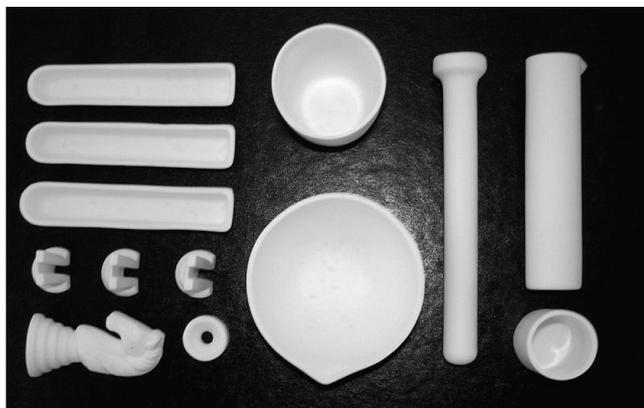


Figura 3: Peças de alumina submicrométrica, feitas por colagem de barbotina.

[Figure 3: Ceramic parts made with submicrometer-size alumina powder, molded by slip casting.]

suprir uma parte da demanda do mercado brasileiro de peças cerâmicas de alta tecnologia. Com polimento, estas peças apresentam excelente acabamento superficial, podendo ser usadas nas áreas biomédica e têxtil. Como o coeficiente de desgaste é baixo, estas peças possuem boa durabilidade e podem ser usadas inclusive para bicos de jateamento. Algumas peças produzidas neste trabalho, já sinterizadas, podem ser vistas na Fig. 3.

CONCLUSÕES

O processo de colagem de barbotina é adequado para a produção de peças de aluminas submicrométricas, com formatos relativamente complexos, de modo a suprir uma parte da demanda do mercado brasileiro de peças cerâmicas de alta tecnologia. A formulação desenvolvida não floculou e apresentou boa fluidez, o que gerou peças homogêneas com elevada densidade, dureza e baixo coeficiente de desgaste.

Dos resultados obtidos, conclui-se também que as peças sinterizadas obtidas a partir de aluminas submicrométricas possuem excelentes propriedades e podem ser usadas para as mais diversas aplicações.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi parcialmente financiado por FAPERGS, CAPES e CNPq. Os autores agradecem a Alcoa S.A. pelas amostras de alumina usadas neste trabalho.

REFERÊNCIAS

- [1] J. S. Reed, Principles of Ceramics Processing, John Wiley & Sons, Inc., NY (1995).
- [2] J. E. Zorzi, Conformação de Cerâmicas de Alta Tecnologia com Formas Complexas. Dissertação de Mestrado, PPGEM – UFRGS (1996).
- [3] S. F. Hulbert, The use of alumina and zirconia in surgical implants. In: An Introduction to Bioceramics 1. World Sci. L. L. Hench and J. Wilson Ed., Singapore (1993) 25.
- [4] L. H. Van Vlack, Propriedades dos Materiais Cerâmicos. Ed. Blücher Ltda, SP (1973).
- [5] G. G. Brown, A. S. Foust, D. L. V. Katz, R. Schneidewind, R. R. White, W. P. Wood, G. M. Brown, L. E. Brownell, J. J. Martin, G. B. Willians, J. T. Banchemo, J. L. York, Unit Operations, John Wiley & Sons, NY (1950).
- [6] U. Mattos, S. L. Vendrasco, R. T. T. Noronha, V. C. Pandolfelli, J. A. Rodrigues, R. P. Jesus, Anais do 36º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Caxambú, MG, 2 (1992) 816.
- [7] J. M. Keller, R. R. Ulbrich, R. A. Haber, Am. Ceram. Soc. Bull. 76, 3 (1997) 87.
- [8] J. A. Lewis, J. Am. Ceram. Soc. 83, 10 (2000) 2341.
- [9] R. Herrmann, Slip Casting in Practice. Ceramics Monographs – Handbook of Ceramics. Supplement to Inter-ceram. 38, 4 (1989) n° 1.4.2.1.
- [10] W. D. Kingery, Introduction to Ceramics. 2nd Edition, John Wiley & Sons, Inc., NY (1976).

- [11] P. C. Hidber, T. J. Graule, L. J. Gauckler, *J. Am. Ceram. Soc.* **79**, 7 (1996) 1857.
- [12] P. C. Hidber, T. J. Graule, L. J. Gauckler, *J. Am. Ceram. Soc.* **78**, 7 (1995) 1775.
- [13] W. B. Cavazzani, D. Riviére, Q. B. Corrêa, *Anais do 13º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Curitiba, PR* (1998) 3205.
- [14] G. W. Phelps, Slip casting. *Ceramics Monographs – Handbook of Ceramics*. Verlag Schmid GmbH, Freiburg (1982) nº 1.4.2.
- [15] K. L. Rutherford, I. M. Hutchings, *Surf. Coat. Technol.* **79** (1996) 231.
- [16] M. G. Gee, A. Gant, I. Hutchings, R. Bethke, K. Schiffman, K. Van Acker, S. Poulat, Y. Gachon, J. von Stebut, *Wear* **255** (2003) 1.
- [17] Disponível em: http://www.csm-instruments.com/frames/princ_spher.html Acesso em: 07 de março de 2006.
- [18] R. G. Munro, *J. Am. Ceram. Soc.* **80**, 8 (1997) 1919. (*Rec.* 29/03/2006, *Rev.* 29/06/2006, *Ac.* 04/08/2006)



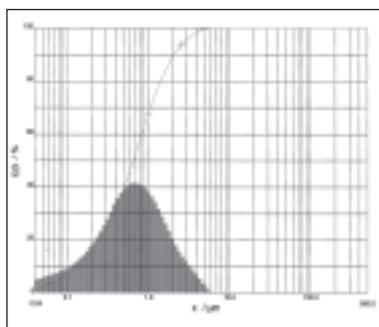
Thermally Reactive Aluminas for Ceramics

Properties / Method							
Unground		Unit	A 1000		CT 3000		
Al ₂ O ₃ by difference	%		99.8		99.8		
Na ₂ O	%		0.07		0.08		
Fe ₂ O ₃	%		0.02		0.02		
MgO	%		<0.002		<0.002		
SiO ₂	%		0.02		0.01		
CaO	%		0.02		0.01		
Specific Surface Area / BET	m ² /g		4.7		3.8		
Superground			A 16 SG*	A 1000 SG*	RG 100	CT 3000 SG	CT 3000 SDP
Specific Surface Area/BET	m ² /g		8.9	8.4	7.7	7.5	7.0
Particle Size/ D50 Cilas	µm					0.8	
Particle Size/ D90 Cilas	µm					2.5	
Particle Size/ D50 Sedigraph	µm		0.4	0.4	0.5		
Particle Size/ D90 Sedigraph	µm		1.5	2.0	2.6		
Al ₂ O ₃ by difference	%		99.8	99.8	99.8	99.8	99.8
Na ₂ O	%		0.07	0.07	0.08	0.08	0.08
Fe ₂ O ₃	%		0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
MgO	%		0.05	0.04	0.04	0.07	0.08
SiO ₂	%		0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
CaO	%		0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
Press Density/90 MPa	g/cm ³					2.25	2.30
Green Density/5000 psi	g/cm ³		2.18	2.14			
Fired Density	g/cm ³		3.90	3.85		3.90	3.90
Shrinkage	%		17.5	17.5		16.8	16.5
Firing temperature/1h Hold	°C		1540	1540		1540	1600

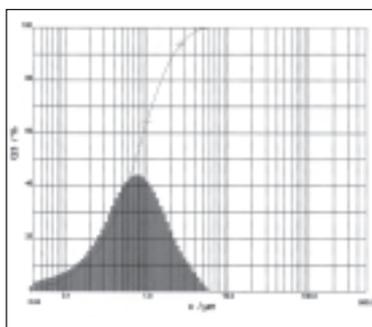
produced in Europe
 produced in North America

*These products are also available as A 16 SGD and A 1000 SGD which are deagglomerated for easy dispersibility.

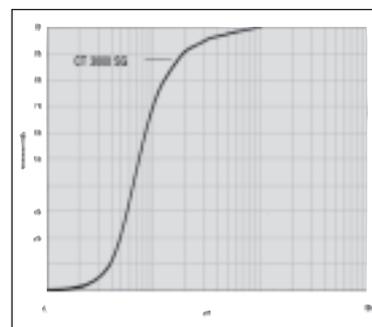
All data are based upon Almatris test methods and published as typicals from actual averages.



A 16 SG
Typical Particle Size Distribution by Cilas



A 1000 SG
Typical Particle Size Distribution by Cilas



CT 3000 SG
Typical Particle Size Distribution by Cilas

TOSOH CORPORATION

NANYO COMPLEX

4560, Kaisei-cho, Shunan, Yamaguchi-ken 746-8501, JAPAN.

Certificate of Analysis

This is to certify that we have performed the analysis of the product below:

Commodity : TOSOH ZIRCONIA POWDER
Grade : TZ-3YS
Lot No. : S304522P

			Specification	Result of Analysis
Y_2O_3	%	:	4.95 ~ 5.35	5.23
Al_2O_3	%	:	Max. 0.1	Max. 0.005
SiO_2	%	:	Max. 0.02	0.003
Fe_2O_3	%	:	Max. 0.01	Max. 0.002
Na_2O	%	:	Max. 0.04	0.007
Ig-loss	%	:	Max. 1.2	0.40
Specific Surface Area	m^2/g	:	5 ~ 9	7.2
Crystallite Size	Å	:	Not specified	360

This certificate is produced electronically and it is valid without a signature.

K. Toyoda
Manager
Quality Control Section

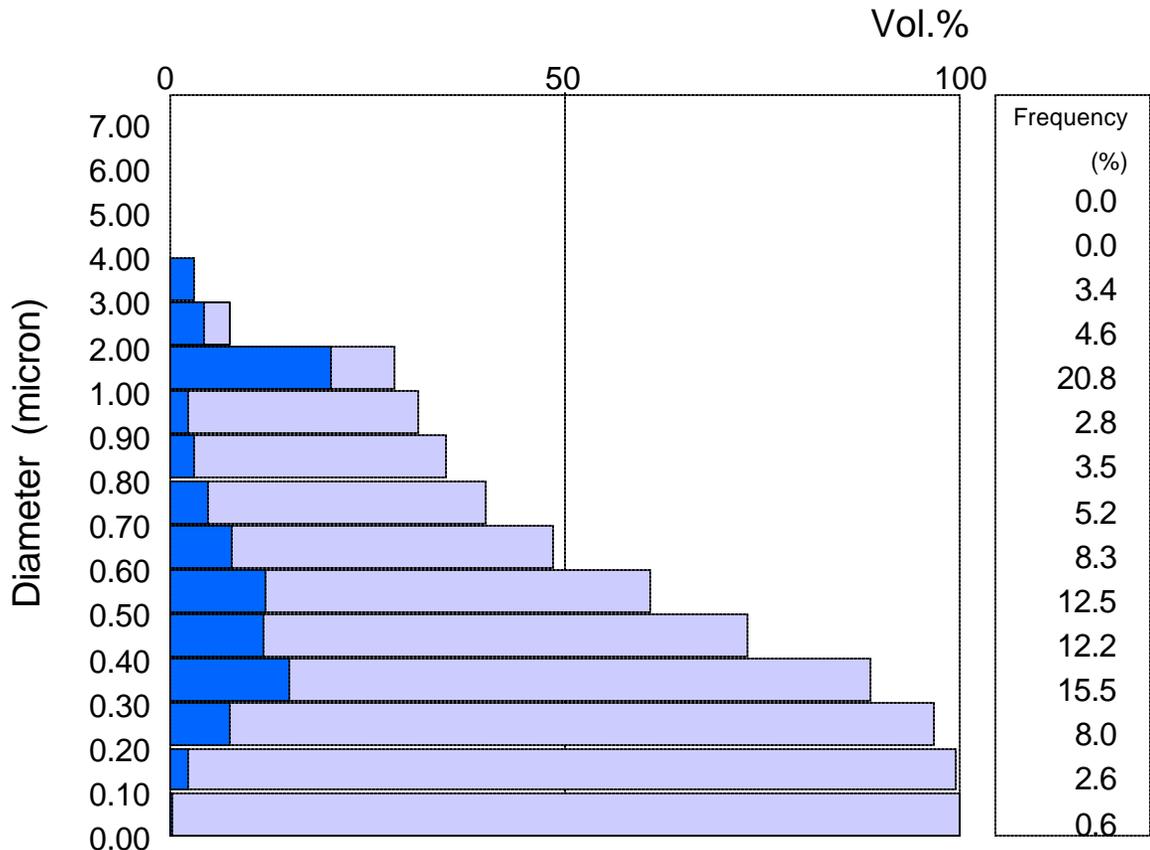


Particle Size Distribution

Grade: TZ-3YS

Equipment: Horiba CAPA-700 Particle Analyzer

Mean Particle Diameter = 0.59 micron
(D₍₅₀₎ by Vol.)



TOSOH CORPORATION
 Advanced Ceramics Department
 3-8-2, Shiba, Minato-ku, Tokyo 105-8623, Japan
 Tel: (03)5427-5170 Fax: (03)5427-5217

TOSOH USA, INC.
 3600 Gantz Road
 Grove City, OH 43123 U.S.A.
 Toll Free Tel: 866-844-6953 Fax: 614-875-8066

TOSOH EUROPE B.V.
 Crown Bldg.-South Hullenbergweg 359,
 1101 CP Amsterdam Z.O., The Netherlands
 Tel: +31-20-6918104 Fax: +31-20-6915458