



UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA, INOVAÇÃO E
DESENVOLVIMENTO TECNOLÓGICO
COORDENADORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
STRICTO SENSU
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS

Influência da temperatura de sinterização
nas propriedades mecânicas de molas de
alumina injetadas em baixa pressão

Rodrigo Antonio Barbieri

Caxias do Sul
Fevereiro, 2011

Rodrigo Antonio Barbieri

Influência da temperatura de sinterização nas propriedades mecânicas de molas de alumina injetadas em baixa pressão

Dissertação realizada sob orientação da Prof^a. Dr^a. Janete E. Zorzi e apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Materiais da Universidade de Caxias do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção do Grau de Mestre em Ciências e Engenharia de Materiais.

Caxias do Sul
Fevereiro, 2011

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Universidade de Caxias do Sul
UCS - BICE - Processamento Técnico

B236i Barbieri, Rodrigo Antonio
Influência da temperatura de sinterização nas propriedades
mecânicas de molas de alumina injetadas em baixa pressão /
Rodrigo Antonio Barbieri. - 2011.
xvii, 119 f. : il. ; 30 cm.

Apresenta bibliografia.
Dissertação (Mestrado) – Universidade de Caxias do Sul,
Programa de Pós-Graduação em Materiais, 2011.
“Orientação: Prof. Dr^a. Janete E. Zorzi .”

1. Moldagem por injeção de cerâmica. 2. Óxido de alumínio. I.
Título.

CDU: 666.3.032.6

Índice para o catálogo sistemático:

- | | |
|-------------------------------------|-------------|
| 1. Moldagem por injeção de cerâmica | 666.3.032.6 |
| 2. Óxido de alumínio | 666.762.11 |

Catalogação na fonte elaborada pelo bibliotecário
Marcelo Votto Teixeira – CRB 10/ 1974


"Influência da temperatura de sinterização nas propriedades mecânicas de molas de alumina injetadas em baixa pressão."

Rodrigo Antônio Barbieri


Dissertação de Mestrado submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Materiais da Universidade de Caxias do Sul, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais, Área de Concentração: Processamento e Simulação de Materiais.


Caxias do Sul, 22 de fevereiro de 2011.

Banca Examinadora:


Prof. Dra. Janete Eunice Zorzi (orientadora)
Universidade de Caxias do Sul


Prof. Dr. Robinson Carlos Dudley Cruz
Universidade de Caxias do Sul


Dr. José Vitorio Emiliano
Qualitech - Qualidade & Tecnologia Ltda


Prof. Dr. Rodrigo Leonardo de Oliveira Basso
Universidade de Caxias do Sul


Prof. Dra. Cintia Lugnani Gomes de Amorim
Universidade de Caxias do Sul

*A meus pais, irmãos,
minha esposa Débora
e meu filho Renan.*

Agradecimentos

Agradeço a Deus por todas as oportunidades que Ele me concedeu até o momento.

Agradeço à minha orientadora, Prof^ª. Janete E. Zorzi pela amizade, dedicação e empenho em auxiliar-me nesta tarefa.

Agradeço ao Professor Cláudio pela amizade e pelos ensinamentos.

Agradeço aos meus colegas pela amizade sincera em especial a Arthur, Camila(s), Cintia, Fernanda, Gustavo, Pedro, Renan e Sérgio.

Agradeço à fundação que liberou verba para minhas pesquisas*

Agradeço à minha família que sempre me incentivou na busca por conhecimento.

E agradeço especialmente à minha esposa que sempre devotou seu apoio e seu amor incondicional, e a meu amado filho Renan.

*CNPQ : Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico.

Sumário

Resumo	xv
Abstract	xvii
1 Introdução	1
2 Revisão Bibliográfica	6
2.1 Materiais Cerâmicos	6
2.1.1 Propriedades Gerais dos Materiais Cerâmicos	9
2.2 Alumina	11
2.2.1 Óxidos, Hidróxidos e Tri-hidróxidos de Alumínio	13
2.2.2 Obtenção da Alumina	14
2.3 Processos de Produção de Cerâmicas	16
2.4 Métodos de Conformação	17
2.4.1 Prensagem Uniaxial (<i>Uniaxial-Pressing</i>)	18
2.4.2 Prensagem a Quente (<i>Hot Pressing</i>)	19
2.4.3 Prensagem Isostática (CIP e HIP)	19
2.4.4 Colagem de Barbotina (<i>Slip Casting</i>)	19
2.4.5 Colagem de Fita (<i>Tape Casting</i>)	21
2.4.6 Extrusão (<i>Extrusion</i>)	21

2.4.7	Moldagem por Injeção (<i>Injection Molding</i>)	21
2.4.8	Colagem de Gel (<i>Gel Casting ou Gel Forming</i>)	23
2.4.9	Prototipagem Rápida (<i>Rapid Prototyping</i>)	24
2.5	Secagem, Extração de Ligantes e Pré-Sinterização	24
2.6	Sinterização	26
2.7	Processos de Acabamento	28
2.8	Propriedades Mecânicas dos Materiais Cerâmicos	29
2.8.1	Influência da Porosidade nos Materiais Cerâmicos	30
2.9	Molas Cerâmicas	36
3	Moldagem por Injeção de Cerâmicas	45
3.1	Produção de Cerâmicas através da Técnica de Moldagem por Injeção	45
3.2	Sistemas de Injeção	46
3.2.1	Componentes de um Veículo Orgânico	49
4	Materiais e Métodos	55
4.1	Preparação da Suspensão Cerâmica	55
4.2	Molde de Injeção	57
4.3	Extração de Ligantes	59
4.4	Pré-Sinterização e Sinterização	60
4.5	Medidas da Força Máxima de Ruptura	62
4.6	Medidas da Constante de Mola	63
4.7	Análise Estatística dos Dados	66
4.7.1	Distribuição de Weibull	66
4.7.2	Teoria do Elo mais Fraco	67
4.7.3	Adaptação para o Ensaio de Flexão	68

4.8	Método da Máxima Verossimilhança	68
5	Resultados e Discussão	74
5.1	Suspensão Cerâmica	74
5.2	Molde de Injeção	75
5.3	Extração de Ligantes	76
5.4	Pré-Sinterização e Sinterização	77
5.5	Ensaio de Caracterização das Molas Cerâmicas	79
5.5.1	Densidade a Verde e Sinterizada	80
5.5.2	Ensaio de Resistência a Compressão e Análise Estatística de Weibull	81
5.5.3	Constante da Mola	83
6	Conclusões	88
	Referências Bibliográficas	91
A	Lista de Abreviaturas	97
B	Densidades a Verde e Sinterizada	99
C	Análise Estatística de Weibull	106
D	Constante da Mola	110
E	Curvas de Ajuste aos Dados de Porosidade	117

Lista de Figuras

2.1	Projeção de crescimento de investimentos no mercado americano de cerâmicas avançadas até 2015. Adaptado da referência [15].	9
2.2	Sentido de propagação transgranular da trinca em materiais frágeis. Adaptado da referência[16].	10
2.3	Representação da cela unitária romboédrica da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, em verde átomos de alumínio e em vermelho átomos de oxigênio [20].	11
2.4	a) Estrutura hexagonal da α -alumina, b) planos de escorregamento (clivagem) do sistema hexagonal. Adaptado da referência [21].	12
2.5	Sequência de transição das fases de aluminas hidratadas. Adaptado da referência [5].	14
2.6	Fluxograma das etapas de processamento de cerâmicas. Adaptado da referência [27].	17
2.7	Etapas da prensagem simples uniaxial, a) enchimento da cavidade do molde, b) prensagem unidirecional, c) ejeção da peça e d) recarga [18].	18
2.8	Etapas da colagem de barbotina: a) preenchimento do molde com a suspensão, b) formação da parede, c) drenagem do excedente e d) remoção da peça formada. Adaptado da referência [18].	20
2.9	Extrusora à vácuo: A) sistema de mistura, B) orifícios restritivos, C) lâmina helicoidal, D) eixo, E) segunda helicóide. Adaptado da referência [25].	22

2.10	Esquema de moldagem por injeção convencional. Pó e aditivos são misturados, fundidos, granulados, e em seguida, colocados na injetora, fundidos novamente e injetados. Adaptado da referência [26].	23
2.11	Processo de estereolitografia com solidificação promovida por <i>laser</i> . Adaptado da referência [32].	24
2.12	Processo de sinterização em fase sólida: a) partículas empacotadas, b) início da união dos grãos, c) coalescimento das partículas e d) redução da porosidade e formação do contorno de grão [31].	27
2.13	Influência da porosidade no módulo de elasticidade, e na resistência a flexão, para materiais cerâmicos [1].	31
2.14	Representação do perfil de uma trinca em material cerâmico. Adaptado da referência [1].	32
2.15	Resultados dos módulos de Young (E), de cisalhamento (G) e volumétrico (k) em função da porosidade. Adaptado da referência [38].	34
2.16	Gráfico Tensão <i>versus</i> Deformação para um material resiliente. Adaptado da referência [1].	38
2.17	Dimensões de uma mola típica com seção retangular. Adaptado da referência [9].	40
2.18	Representação dos quatro modelos de <i>design</i> de molas. Adaptado da referência [33].	42
2.19	Dimensões de mola com seção circular e final plano esmerilhado [38].	43
3.1	Fatores de impacto na seleção da moldagem por injeção. Adaptado da referência [25].	46
3.2	Corte esquemático do tanque da injetora semi-automática MIGL-33 Peltzman Corporation. Adaptado do catálogo do fabricante.	48

3.3	Modelos de estabilização de suspensões: a) através de cargas na superfície das partículas, b) pela adsorção de macromoléculas e c) pela adsorção de moléculas ionizadas ou polieletrólitos. Adaptado da referência [42].	52
4.1	Molde de latão multipartido e revestido com filme de PTFE [42].	58
4.2	Molas acondicionadas em leito de alumina A-1000 SG para remoção de ligantes por <i>wicking</i>	59
4.3	Rampa de aquecimento para extração de ligantes por <i>wicking</i> [20, 28].	60
4.4	Molas cerâmicas apoiadas em suporte cerâmico no interior do forno para etapa de sinterização.	62
4.5	Mola apoiada nas extremidades para ensaio de compressão.	63
4.6	Resultado típico de um ensaio de compressão axial evidenciando comportamento linear da força aplicada <i>versus</i> deslocamento sofrido pela mola.	64
4.7	Esquema de dispositivo utilizado para medida da frequência de vibração longitudinal das molas cerâmicas a 25°C, a) suporte, b) mola suspensa por fio de cobre, c) microfone e d) sistema para aquisição de dados.	65
4.8	Esquema de dispositivo utilizado para medida frequência de vibração de molas de alumina em alta temperatura.	65
4.9	Tela capturada do programa <i>Visual Analyser 2011</i> , durante um experimento com uma mola de alumina a temperatura ambiente. O painel superior exibe o sinal sonoro captado pela microfone e a tela inferior exibe a transformada de Fourier do sinal captado em tempo real.	66
4.10	Coordenadas com origem no centro do fio. Adaptado da referência [8].	71
4.11	Modos de cisalhamento atuando no fio da mola: a) tensão de cisalhamento torsional e b) tensão de cisalhamento transversal (direto). Adaptado da referência [40].	72

5.1	Extremidades quebradas de uma mola a verde, durante a extração do interior do molde.	76
5.2	Molas com coloração escura, após extração de ligantes, devido a degradação parcial dos componentes orgânicos do ligante.	77
5.3	Variação da altura média das molas em função da temperatura de sinterização, onde o desvio da média está representado pela incerteza.	78
5.4	Defeitos gerados na injeção de molas cerâmicas.	79
5.5	Espaçamento irregular das espiras promovido pela sinterização.	81
5.6	Ajuste do dados experimentais à análise estatística de Weibull.	84
5.7	Variação de $\hat{\sigma}_\theta$ e \hat{m} em função da temperatura de sinterização.	84
5.8	Constante da mola para três molas sinterizadas em diferentes temperaturas e normalizada para os dados da Tabela 5.10.	87
E.1	Ajuste linear e polinomial aos dados experimentais de D. J. Green. Adaptado da referência [55].	117
E.2	Constante da mola (K) e módulo de cisalhamento (G) de uma mola de alumina sinterizada em 1600°C, ambos normalizados em relação aos seus respectivos valores à temperatura ambiente.	119

Lista de Tabelas

2.1	Funções e aplicações tecnológicas de cerâmicas. Adaptado da referência [35].	7
2.2	Comparação entre algumas características das cerâmicas avançadas e cerâmicas tradicionais. Adaptado da referência [13].	8
2.3	Fases cristalográficas e respectivas densidades para alumina. Adaptado da referência [5].	13
2.4	Valores das propriedades físicas e mecânicas, a temperatura ambiente, da α - Al_2O_3 sinterizada. Adaptado da referência [24].	15
2.5	Mecanismos da sinterização. Adaptado da referência [18].	26
2.6	Equações semi-empíricas (A a H) de constantes elásticas em função da porosidade. Adaptado da referência [38].	35
2.7	Modelos de molas de compressão. Adaptado das referências [33,34].	42
3.1	Principais diferenças entre os processos de moldagem em alta pressão e baixa pressão. Adaptado da referência [26].	49
4.1	Constituintes orgânicos utilizados na composição da suspensão para moldagem por injeção em baixa pressão [20,28].	55
4.2	Proporções dos materiais empregados na preparação da suspensão cerâmica para moldagem por injeção em baixa pressão [20].	56
5.1	Parâmetros otimizados de preparação da suspensão cerâmica.	74

5.2	Desmoldante a base de sabão comercial utilizado para colagem de barbotina, [28].	75
5.3	Parâmetros otimizados para moldagem por injeção em baixa pressão.	75
5.4	Dimensões médias, com desvio da média dos valores, de molas sinterizadas produzidas por LPIM.	78
5.5	Densidade das molas a verde e sinterizadas. Os valores correspondem a média das medidas a temperatura ambiente com desvio da média.	80
5.6	Funções de ajuste aos dados experimentais de D. J. Green.	81
5.7	Varição do volume em função da temperatura de sinterização, de (G), da porosidade e suas respectivas incertezas.	82
5.8	Resultados do modelo estatístico de máxima verossimilhança. Os valores correspondem a média dos resultados para os dados das tabelas do apêndice C. . .	82
5.9	Resultados da constante de mola por compressão, frequência de vibração e calculados. Os valores correspondem a média dos resultados com desvio da média.	85
5.10	Resultados dos ensaios de frequência de vibração em diferentes temperaturas. .	86
B.1	Densidade a verde e sinterizada para molas sinterizadas em 1550°C.	100
B.2	Densidade a verde e sinterizada para molas sinterizadas em 1600°C	101
B.3	Densidade a verde e sinterizada para molas sinterizadas em 1650°C.	102
B.4	Densidade a verde e sinterizada para molas sinterizadas em 1550°C.	103
B.5	Densidade a verde e sinterizada para molas sinterizadas em 1600°C.	103
B.6	Densidade a verde e sinterizada para molas sinterizadas em 1650°C.	104
B.7	Densidade a verde e sinterizada para molas sinterizadas em 1550°C.	104
B.8	Densidade a verde e sinterizada para molas sinterizadas em 1600°C.	105
B.9	Densidade a verde e sinterizada para molas sinterizadas em 1650°C.	105
C.1	Cálculos estatísticos para molas sinterizadas em 1550°C.	107
C.2	Cálculos estatísticos para molas sinterizadas em 1600°C.	108
C.3	Cálculos estatísticos para molas sinterizadas em 1650°C.	109

D.1	Constantes de mola obtidas pelo ensaio de compressão e calculadas para o lote B.1, sinterizado em 1550°C.	111
D.2	Constantes de mola obtidas pelo ensaio de compressão e calculadas para o lote B.2, sinterizado em 1600°C.	112
D.3	Constantes de mola obtidas pelo ensaio de compressão e calculadas para o lote B.3, sinterizado em 1650°C.	113
D.4	Constantes de mola obtidas pelo ensaio de compressão e calculadas para o lote B.4, sinterizado em 1550°C.	114
D.5	Constantes de mola obtidas pelo ensaio de compressão e calculadas para o lote B.5, sinterizado em 1600°C.	114
D.6	Constantes de mola obtidas pelo ensaio de compressão e calculadas para o lote B.6, sinterizado em 1650°C.	115
D.7	Constantes de mola obtidas através de diferentes métodos para o lote B.7, sinterizado em 1550°C.	115
D.8	Constantes de mola obtidas através de diferentes métodos para o lote B.8, sinterizado em 1600°C.	116
D.9	Constantes de mola obtidas através de diferentes métodos para o lote B.9, sinterizado em 1650°C.	116
E.1	Dados experimentais obtidos por D. J. Green para alumina policristalina sintetizada em diferentes temperaturas. Adaptado da referência [55].	118

Resumo

Neste trabalho foram produzidas molas cerâmicas através do processo de moldagem por injeção em baixa pressão, utilizando-se como matéria-prima alumina submicrométrica, aditivada com ligantes a base de ceras. Dentro do tanque de uma injetora Pelstman, estes materiais foram homogeneizados e resultaram em uma suspensão de baixa viscosidade. Entre os objetivos deste trabalho estão a produção de molas cerâmicas helicoidais com perfil circular, a extração dos ligantes orgânicos utilizados durante a moldagem, a pré-sinterização das molas a 1000°C, o acabamento e a sinterização das molas em diferentes temperaturas e a medida de algumas de suas propriedades. A mudança na temperatura de sinterização é uma maneira simples de alterar as propriedades das molas cerâmicas, sem alterar sua composição ou suas dimensões. Foram produzidos três lotes de molas de alumina, que foram sinterizadas a 1550°C, 1600°C e 1650°C, com o objetivo de verificar os efeitos da temperatura sobre a constante de mola e a tensão de fratura. As molas de alumina sinterizada foram obtidas com densidades variando de 94,0% para 97,5% do limite teórico. As constantes de mola foram medidas desde a temperatura ambiente até 1100°C. Os dados obtidos nos ensaios de fratura sob compressão foram analisados de acordo com a estatística de Weibull e o método da máxima verossimilhança. Com o aumento da temperatura de sinterização, de 1550°C até 1650°C, foi observado que a constante de mola e a resistência característica de Weibull das molas de alumina aumentaram em 15% e 32%, respectivamente. Por outro lado, a temperatura de sinterização não teve muita influência sobre o módulo de Weibull. Isso acontece porque as bolhas internas e os defeitos superficiais introduzidos na fase de conformação das molas cerâmicas, possuem um efeito pronunciado na fratura das molas, mais importante do que a redução da porosidade com o aumento da temperatura de sinterização, e são fundamentais para determinar a resistência à compressão das molas cerâmicas.

Palavras-chave: molas de alumina, moldagem por injeção em baixa pressão, constante da mola, porosidade, propriedades mecânicas.

Abstract

In this work, ceramic coil springs was prepared by low-pressure injection molding using alumina submicrometer-sized powder. The powder are mixed with organic binders in the Pelstman machine tank for several hours resulting in a mixture with low viscosity. This work include the production of helical ceramic springs, thermal debinding, sintering in different temperatures and measure some properties. Sintering temperature was shown to be a simple way to change the spring constant and resistance to compression of ceramics without having a significant impact in the spring's physical dimensions. Three sets of springs were sintered at different temperatures, from 1550°C to 1650°C, in order to observe the effects on spring constant and fracture stress. Sintered alumina springs were obtained with densities ranging from 94.0% to 97.5% of the theoretical limit. Springs constants were measured from room temperature up to 1100°C. Fracture stress data was analyzed according to Weibull statistics and the maximum likelihood method. Upon increase of sintering temperature from 1550°C to 1650°C, the spring constant and the Weibull characteristic strength of the alumina springs increases by 15% and 32%, respectively. On the other hand, sintering temperature has a negligible influence on Weibull modulus. This is because internal bubbles and surface defects introduced in the production stage of the ceramic springs - more than the reduction in porosity with increasing sintering temperature - are critical in determining the compression resistance of the ceramic springs.

Keywords: alumina springs, low pressure injection molding, spring constant, porosity, mechanical properties.

Capítulo 1

Introdução

Os materiais cerâmicos são materiais inorgânicos e não-metálicos, obtidos geralmente através de tratamentos térmicos em altas temperaturas (sinterização) a partir de matérias-primas na forma de pó [1, 2].

Podem ser subdivididas em diferentes grupos sob vários aspectos, considerando-se composição química, microestrutura e aplicações [3]. Sob o ponto de vista das aplicações, podem ser distinguidas entre materiais cerâmicos tradicionais e materiais cerâmicos avançados.

Os materiais cerâmicos tradicionais abrangem os fabricados a partir de matérias-primas naturais, como as argilas por exemplo. Incluem-se neste grupo louças domésticas, louças sanitárias, revestimentos, tijolos e cimento [2].

Os materiais cerâmicos avançados abrangem os que são produzidos a partir de matérias-primas sintéticas de alta pureza que passam por um rígido controle de processamento. Este grupo pode ser subdividido em cerâmicas eletrônicas, cerâmicas ópticas, cerâmicas magnéticas, biológicas, nucleares e estruturais [3]. As cerâmicas estruturais são materiais que apresentam alta resistência à fadiga em temperatura ambiente e alta temperatura, alta resistência a choques térmicos, alta resistência à fluência em altas temperaturas, alta resistência a oxidação e corrosão, alta resistência a abrasão e alta resistência ao impacto [4]. Estes materiais tem aplicações na engenharia mecânica, engenharia de materiais, engenharia química, tecnologias

de altas temperaturas e tecnologias biomédicas.

Novos métodos de processamento e novos materiais cerâmicos estão continuamente sendo desenvolvidos e, mesmo as técnicas de processamento já conhecidas, estão em constante aperfeiçoamento, para tornar possível a obtenção de materiais cerâmicos com forma e propriedades variadas, viabilizando seu uso em aplicações que exijam alta resistência mecânica, alta refratariedade, resistência a altas temperaturas, inércia química, resistência ao desgaste e alta dureza. Uma das cerâmicas mais estudadas e tradicionalmente utilizada como cerâmica estrutural é a alumina (óxido de alumínio), devido à sua elevada dureza, resistência à maioria dos reagentes orgânicos e inorgânicos, alta resistividade elétrica, alta temperatura de fusão e baixo custo (matéria-prima abundante) [5].

Os materiais cerâmicos apresentam baixa ductilidade, que é o grau de deformação que o material suporta até a ruptura, e baixa tenacidade, que consiste na energia necessária para levar o material a ruptura o que limita sua aplicação; mas existem outras propriedades, como dureza elevada, baixa condutividade elétrica, baixa condutividade térmica, resistência a abrasão e corrosão, entre outras que tornam estes materiais aptos a aplicações como guia-fios e sapatas tensoras na indústria têxtil, isoladores elétricos na indústria eletrônica e automotiva, isolantes térmicos em termopares e câmaras de combustão, trocadores de calor para agentes corrosivos na indústria química e próteses na medicina, devido à compatibilidade com organismo humano. A resistência à abrasão é explorada em ferramentas de corte e usinagem.

Para o processo de produção de peças cerâmicas parte-se da matéria-prima, geralmente na forma de pó, (com variada granulometria) e aditivos (denominados ligantes). Pode-se utilizar vários métodos de conformação para se obter formatos variados, como por exemplo, a prensagem, a extrusão, a colagem, a usinagem e a injeção. Após o processo de conformação, o corpo composto pelo material particulado e os aditivos está fracamente consolidado, sendo extremamente frágil. É comumente denominado "corpo a verde". Os aditivos ou ligantes podem ser removidos termicamente em baixa temperatura e através de um tratamento térmico posterior em altas temperaturas, ocorre a consolidação das partículas do pó, com redução ou

eliminação da porosidade, originando a microestrutura do material e definindo suas dimensões e propriedades finais.

Nos últimos anos, tem-se despendido grandes esforços na busca pelo aperfeiçoamento nos processos de conformação a verde existentes e por alternativas que permitam a obtenção de peças com formato final mais próximo do desejado. Isto se deve principalmente à dificuldade e ao custo elevado dos processos de usinagem de materiais cerâmicos já sinterizados.

Dentre os vários métodos de conformação de peças cerâmicas, a moldagem por injeção, IM*, tem-se mostrado ao longo dos anos ser um processo confiável quanto à reprodutibilidade e à qualidade na produção de peças cerâmicas complexas. A moldagem por injeção em baixa pressão, LPIM†, é alternativamente, barata e simples na produção de peças de geometria complexa, motivos estes, que fazem da LPIM uma técnica atrativa industrialmente na fabricação de peças de alta precisão e com geometrias complexas em cerâmica e metais quando comparada ao modelo de injeção convencional [6, 7].

É dentro deste contexto que se situa este trabalho, cujo objetivo principal é o desenvolvimento de peças de cerâmicas avançadas com formato complexo, utilizando como matéria-prima a alumina de alta pureza desde a conformação através do método de moldagem por injeção em baixa pressão, para aplicações que envolvam altas temperaturas e ambientes quimicamente agressivos, até o estudo do desempenho mecânico destes componentes em relação a diferentes temperaturas de sinterização.

As aplicações tecnológicas dos materiais cerâmicos encontram várias restrições devido à tenacidade a fratura relativamente baixa destes materiais. O desenvolvimento e aperfeiçoamento do processo de injeção de molas cerâmicas possibilitaria, entre outras aplicações, a injeção de molas de materiais cerâmicos supercondutores ou piezoelétricos para uso em dispositivos eletrônicos.

Molas cerâmicas são produzidas comercialmente utilizando como matéria-prima a zircônia (ZrO_2), que possui elevada tenacidade à fratura, pelo processo de usinagem que é um processo

*Do inglês, *Injection Molding*

†Do inglês, *Low Pressure Injection Molding*.

caro e que apresenta grandes dificuldades devido à elevada dureza deste material. Os principais processos de produção de molas cerâmicas descritos na literatura são: extrusão [8], processo sol-gel [9] e usinagem [10]. Nos processos de extrusão e sol-gel ocorre a deformação das peças e a usinagem demanda ferramentas de alto desempenho e custo elevado. Através destes métodos de processamento obtêm-se molas com geometria definida, impossibilitando alterações posteriores.

Uma das formas de se alterar as propriedades de molas metálicas consiste em tratamentos térmicos ou alterações na composição (ligas). Já no caso de molas cerâmicas não é possível realizar um tratamento térmico. Neste caso, podemos realizar mudanças na composição ou sinterizar as molas em diferentes temperaturas, que foi o foco de estudo deste trabalho.

Para um melhor entendimento do contexto deste trabalho são abordados, no Capítulo 2, os métodos de conformação dos materiais cerâmicos, principalmente a moldagem por injeção em baixa pressão que é a técnica empregada neste trabalho. São discutidas também as propriedades dos materiais cerâmicos, principalmente da alumina, matéria-prima base deste trabalho, as diversas etapas de conformação de uma peça, os processos de extração de ligantes e os processos de consolidação (sinterização) das peças. São abordadas ainda, as propriedades mecânicas dos materiais cerâmicos e uma descrição, à parte, sobre molas e suas propriedades e aplicações como elementos de máquinas.

No Capítulo 3 é abordada a moldagem por injeção, em maiores detalhes.

No Capítulo 4 é apresentada a metodologia de preparação da suspensão cerâmica, definidos os parâmetros de injeção (tempo, temperatura e pressão), o tipo de molde utilizado, a descrição do processo de extração de ligantes e os parâmetros de pré-sinterização e sinterização utilizados. Também são descritos os métodos de ensaio e caracterização utilizados para o estudo das molas de alumina. Para a análise dos resultados dos ensaios mecânicos foi utilizada uma análise estatística que será descrita neste capítulo, além do ensaio para medição da constante da mola (K), usando o método dinâmico da excitação por impulso, de onde é obtida a frequência de vibração da mola e calculada a constante K , para molas sinterizadas em diferentes temperaturas.

No Capítulo 5 são apresentados os resultados e discussões em torno do processo de LPIM, incluindo a importância dos parâmetros apresentados, ajustes necessários à melhoria do processo de conformação das molas cerâmicas, os resultados da análise estatística e o comportamento das molas em função da variação de temperatura de sinterização.

O Capítulo 6 apresenta as conclusões deste trabalho.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2.1 Materiais Cerâmicos

Os materiais cerâmicos apresentam algumas propriedades atrativas quando comparados aos materiais metálicos e poliméricos, podendo ser utilizados em aplicações específicas [3]. São tidos como materiais inorgânicos e não-metálicos, cujos átomos são unidos por ligações iônicas, ligações iônicas com algum caráter covalente ou puramente covalentes, como no caso do diamante, e são obtidos geralmente após tratamento térmico em altas temperaturas a partir de matérias-primas na forma de pó [2].

As cerâmicas podem ser divididas em diferentes grupos, levando-se em consideração composição química, microestrutura e aplicações [1]. A maioria dos materiais cerâmicos se enquadra dentro de um esquema de classificação/função-aplicação conforme a Tabela 2.1.

Sob o ponto de vista das aplicações podem ser distinguidas entre cerâmicas tradicionais e cerâmicas avançadas (ou de alta tecnologia)[3]. As cerâmicas tradicionais compreendem todos os materiais que são extraídos e processados diretamente de fontes naturais. As três matérias-primas básicas usadas na fabricação de produtos de cerâmica tradicional são a argila, o feldspato $((K,Na,Ca)(Si,Al)_4O_8)$ e a sílica (SiO_2). Existem várias espécies minerais classificadas como argilas, mas as mais importantes são a caulinita $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$, a montmorilo-

Tabela 2.1: Funções e aplicações tecnológicas de cerâmicas. Adaptado da referência [35].

Função	Característica	Aplicação
Elétrica	Isolamento (Al_2O_3 , BeO)	Substratos Eletrônicos embalagens, fiação isolantes p/ linhas de energia
	Ferroeletricidade (BaTiO_3 , SrTiO_3)	Capacitores, vibradores osciladores, filtros
	Piezoelétrica (PZT)	atuadores, geradores de faísca
	Semicondutores (BaTiO_3 , SiC) ($\text{ZrO-Bi}_2\text{O}_3$, CdS) (V_2O_3)	NTC (sensor de temperatura) PTC elemento de aquecimento, interruptor CTR termistor de filme fino sensor (IR), varistores eliminação de ruídos células solares e elementos de aquecimento
	Condutores Iônicos (β -alumina) e (ZrO_2)	Eletrólitos em estado sólido, baterias, células de combustível, sensores de O_2
	Supercondutividade (YBCO)	Magnetos e componentes eletrônicos
Magnéticas	Ferritas	Gravação de discos
	Moles	rígidos
	Duras	Magnetos para motores elétricos
Óptica	Semitransparência (Al_2O_3 , MgO) mulita, (Y_2O_3) (PLTZ)	Vapor de sódio a alta pressão, lâmpadas, janelas para (IR), tubos iluminantes, lasers etc.
	Transparência silicatos	Fibras ópticas e janelas
Química	Sensores Químicos (ZrO_2 , Fe_2O_3 , SnO_2)	Sensores de gases alarmes para hidrocarbonetos fluorocarbonetos, sensores de umidade

nita $[(\text{Mg}, \text{Ca})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$ e a ilita $(\text{K}_2\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O})$ com todas as proporções variáveis [11].

As cerâmicas avançadas são materiais produzidos e purificados sinteticamente com um rígido controle do processamento da matéria-prima empregada, o que conduz à obtenção de materiais com propriedades específicas e microestrutura controlada [12]. Na Tabela 2.2 podemos ver uma comparação entre as cerâmicas avançadas e tradicionais [13].

Com relação à aplicação, as cerâmicas avançadas podem ser subdivididas em cerâmicas eletrônicas (isoladores, substratos, capacitores, atuadores e sensores), cerâmicas ópticas (lentes, lasers), cerâmicas magnéticas (ímãs), cerâmicas estruturais e nucleares [3]. As cerâmicas estruturais tem aplicações na engenharia mecânica, engenharia química, engenharia de materiais, tecnologias de altas temperaturas e aplicações biomédicas.

Como exemplo de cerâmicas avançadas podemos citar: óxidos (Al_2O_3 , BeO , MgO , ThO_2 , TiO_2 , UO_2 , ZrO_2), nitretos (AlN , BN , Si_3N_4 , TiN), carbonetos (B_4C , SiC , TiC , WC), boretos (TiB_2), entre outros.

Tabela 2.2: Comparação entre algumas características das cerâmicas avançadas e cerâmicas tradicionais. Adaptado da referência [13].

Características	Avançadas	Tradicionais
Matérias-primas	Sintéticas	Naturais
Distribuição de partículas	$< 10 \mu\text{m}$	10-100 μm
Conformação	Muito Controlada	Convencional
Sinterização	Muito Controlada, pouca ou nenhuma fase vítrea	Pouco Controlada, considerável quantidade de fase vítrea
Resistência Mecânica	10-1000(vezes)	1
Preço Relativo	100-10000(vezes)	1

As cerâmicas avançadas representam uma importante tecnologia, que tem um impacto considerável em uma grande variedade de indústrias, departamentos e mercados. É considerada uma tecnologia com potencial para agregar uma contribuição de alto valor, para resolver desafios futuros como aumento da eficiência energética e redução da poluição [12].

No Brasil o setor cerâmico, no final da década de 90, abrangia 1% do Produto Interno Bruto (PIB), aproximadamente U\$\$ 6 bilhões, sendo um terço deste montante representado pelas cerâmicas avançadas e o restante, vinculado ao setor cerâmico tradicional [14].

Na Figura 2.1 pode-se visualizar uma perspectiva otimista de crescimento para o setor cerâmico, publicado recentemente (2009) por Jürgen Rödel e colaboradores. Enquanto os outros setores apresentam uma pequena variação em crescimento de investimentos, o setor de cerâmicas avançadas apresenta uma projeção de crescimento superior ao dobro em relação a estes [15]. O principal objetivo de Rödel e colaboradores foi identificar e mapear os principais mercados e setores de maior investimento e progresso tecnológico associados ao campo de cerâmicas avançadas.

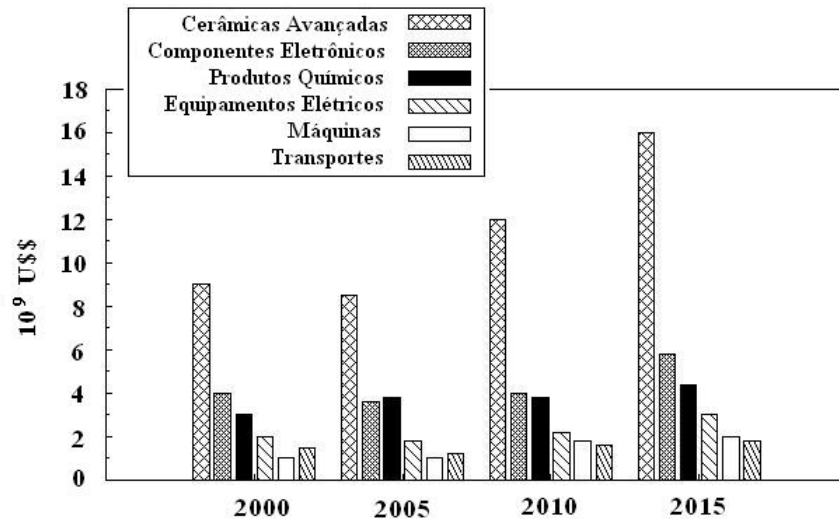


Figura 2.1: Projeção de crescimento de investimentos no mercado americano de cerâmicas avançadas até 2015. Adaptado da referência [15].

2.1.1 Propriedades Gerais dos Materiais Cerâmicos

De forma geral, os materiais cerâmicos são bons isolantes térmicos e elétricos, possuem alta temperatura de fusão, estabilidade química, resistência à abrasão e dureza superior a outros materiais. Em contraste, frequentemente são frágeis, possuindo baixa ductilidade e

tenacidade, limitando sua utilização em determinadas aplicações. Porém, outras propriedades como dureza, inércia química e refratariedade fazem destes materiais uma opção insubstituível em aplicações onde se requer estas características [2].

Com poucas exceções, os materiais cerâmicos são caracterizados pela alta resistência à compressão e baixa resistência a tração, apresentando fratura frágil.

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 e conferem às cerâmicas uma estabilidade relativamente alta. Devido a isso, a temperatura de fusão das cerâmicas é superior a dos metais e materiais orgânicos [1, 2].

Devido à falta de mobilidade das discordâncias em sua microestrutura, os materiais cerâmicos não apresentam escoamento [2]. Irregularidades como poros, contornos de grão, cantos vivos, etc, produzem concentração de tensões que podem provocar a ruptura do corpo cerâmico. Isto se deve ao fato de não ocorrer deformação plástica. Após iniciada a fratura, esta se propaga de forma catastrófica [16] como ilustrado na Figura 2.2.

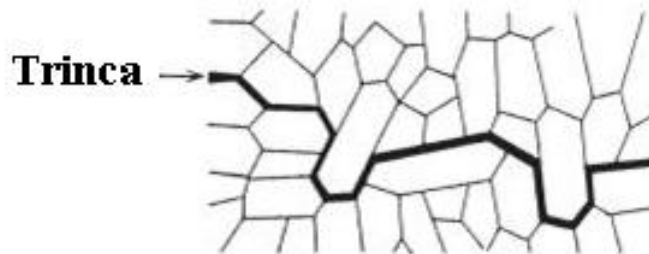


Figura 2.2: Sentido de propagação transgranular da trinca em materiais frágeis. Adaptado da referência[16].

As cerâmicas estruturais apresentam, em geral, características como: alta temperatura de fusão, alta resistência mecânica, alta resistência ao ataque químico, expansão térmica relativamente baixa (estabilidade dimensional), alta dureza, boa resistência a abrasão, alta resistência à compressão, além de não se deformarem plasticamente [2].

A alumina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) e a zircônia (ZrO_2) são os principais óxidos cerâmicos utilizados em cerâmicas estruturais.

Devido às excelentes propriedades físicas e químicas da alumina, ela é usada em uma grande variedade de aplicações industriais. Várias graduações de pós de alta pureza, baixo teor de soda e tamanho de partícula controlado estão disponíveis no mercado [17].

2.2 Alumina

Dentre os óxidos metálicos o de alumínio (alumina) é um dos mais estudados nos últimos 50 anos, visando aplicações termo-mecânicas.

A alfa-alumina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) apresenta caráter predominantemente iônico em suas interações atômicas e possui estrutura romboédrica pertencente ao grupo espacial $R\bar{3}c$ com número de fórmulas mínimas por cela unitária $Z = 2$ [18–20], como representado na Figura 2.3. A alumina também pode ser descrita através da estrutura hexagonal [21].

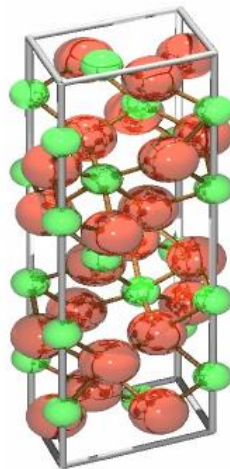


Figura 2.3: Representação da cela unitária romboédrica da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, em verde átomos de alumínio e em vermelho átomos de oxigênio [20].

A estrutura cristalina da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ que está ilustrada na Figura 2.4 mostra que os ânions oxigênio O^{2-} estão arranjados em um empacotamento hexagonal no qual dois terços dos sítios

octaédricos são ocupados por cátions Al^{3+} , ficando desta forma rodeados por seis ânions O^{2-} [2, 22].

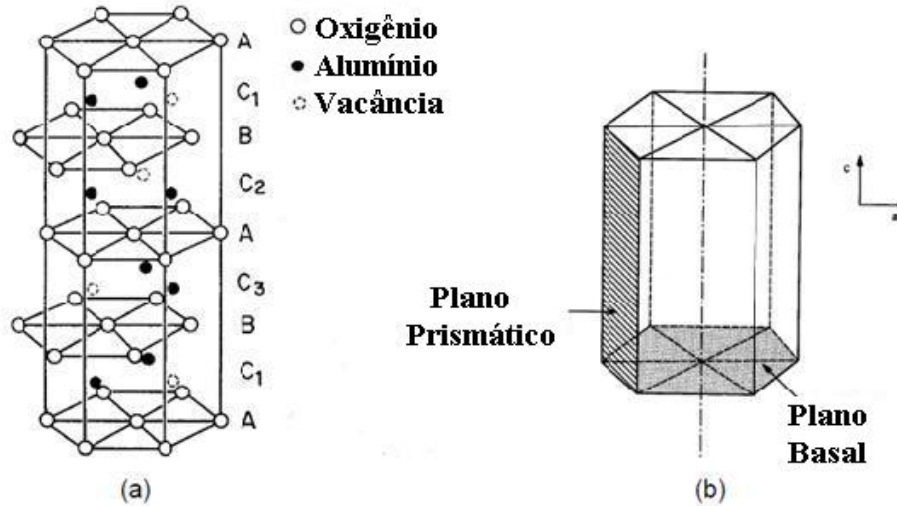


Figura 2.4: a) Estrutura hexagonal da α -alumina, b) planos de escorregamento (clivagem) do sistema hexagonal. Adaptado da referência [21].

Os ânions oxigênio encontram-se nas camadas A e B, na camada C encontram-se os cátions alumínio e os sítios desocupados ou vacâncias.

Existem apenas dois sistemas de escorregamento numa estrutura hexagonal, localizados no plano basal e no plano prismático. Monocristais de alumina podem se deformar plasticamente a partir de 1100°C por meio de escorregamento no plano basal. Em elevadas temperaturas (1700°C) pode ocorrer também escorregamento no plano prismático [21].

Além da estabilidade química, o caráter da ligação predominantemente iônica em uma estrutura cristalina com poucos sistemas de escorregamento, faz com que a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ possua, como características intrínsecas, dureza e módulo elástico elevados.

Devido a esta combinação de propriedades, este material é muito utilizado em estudos e aplicações de engenharia.

2.2.1 Óxidos, Hidróxidos e Tri-hidróxidos de Alumínio

No processo de obtenção do óxido de alumínio utiliza-se como material de partida hidróxidos e tri-hidróxidos de alumínio. O alumínio, o oxigênio e o hidrogênio podem formar três compostos cristalinos: Al_2O_3 , AlOOH e $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Para o óxido de alumínio a única fase estável, dentre as sete fases cristalográficas existentes, ocorre na estrutura do corundum ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). Existem duas formas cristalinas de hidróxidos de alumínio: o diásporo ($\beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) e a boehmita ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), e mais três formas cristalinas de tri-hidróxidos: a bayerita ($\beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), a gibsitita ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) e a nordstrandita $\text{Al}(\text{OH})_3$ [5, 23]. O diásporo e o corundum são minerais conhecidos desde o início do século dezanove e a boehmita foi sintetizada pela primeira vez em 1920 [5]. Na Tabela 2.3 são apresentadas as diferentes formas cristalográficas da alumina e suas respectivas densidades.

Tabela 2.3: Fases cristalográficas e respectivas densidades para alumina. Adaptado da referência [5].

Fase	Arranjo Cristalográfico	Densidade (g/cm^3)
α	Hexagonal	3,98
β	Ortorrômbica	2,69
δ	Ortorrômbico/Tetragonal	3,2
η	Cúbico	2,5 - 3,6
γ	Tetragonal	3,2
κ	Hexagonal	3,1 - 3,3
θ	Monoclínico	3,56
χ	Cúbico/Hexagonal	3,0

Na Figura 2.5 está ilustrada a sequência de desidratação das aluminas hidratadas a pressão ambiente. A área fechada indica estabilidade da fase e a área aberta indica região de transição de fase.

Através da Figura 2.5 conclui-se que a transformação depende do material de partida e que em temperaturas acima de 1050°C , a única fase estável termodinamicamente é a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Portanto, o produto final da calcinação dos hidróxidos em temperaturas acima de 1050°C é a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Por exemplo, para conversão total da gibsitita, o mais abundante dos tri-hidróxidos,

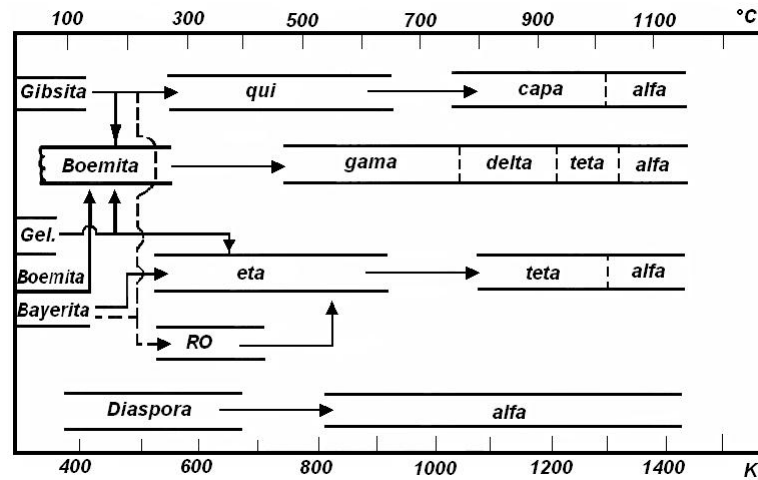


Figura 2.5: Sequência de transição das fases de alumina hidratadas. Adaptado da referência [5].

em α - Al_2O_3 são necessárias temperaturas de aproximadamente 1050°C . Esta reação acarreta uma perda de massa de aproximadamente 33% e um aumento na densidade de $2,42 \text{ g/cm}^3$ para $3,98 \text{ g/cm}^3$. O entendimento das reações entre estruturas e propriedades dos hidróxidos calcinados propiciou uma rápida expansão comercial destes materiais, tornando a alumina um material abundante e de baixo custo [2, 24].

Dentre as fases apresentadas na Tabela 2.3, as que exibem maior aplicação tecnológica são as fases γ e α . Em função de sua elevada área superficial específica, ($100\text{-}200 \text{ m}^2/\text{g}$) a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ encontra grande aplicação como catalisador [5].

A $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ é utilizada em uma enorme variedade de aplicações em função de suas propriedades intrínsecas como elevada dureza, alta refratariedade, excelente estabilidade química, permitindo sua utilização em aplicações termomecânicas. Algumas propriedades físicas e mecânicas da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ sinterizada estão resumidas na Tabela 2.4.

2.2.2 Obtenção da Alumina

A principal matéria-prima para a obtenção da alumina é o mineral bauxita. A bauxita contém aproximadamente 55% de Al_2O_3 , além de ferro, sílica e outras impurezas. O processo

Tabela 2.4: Valores das propriedades físicas e mecânicas, a temperatura ambiente, da α -Al₂O₃ sinterizada. Adaptado da referência [24].

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, HV1	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 x 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

Bayer é a rota mais economicamente viável para produção da alumina a partir da bauxita [5, 23]. A primeira etapa do processo consiste na purificação da bauxita, que é moída a úmido e dissolvida sob pressão, com aquecimento, em um digestor Bayer em solução de soda cáustica. O alumínio se dissolve, pois apresenta caráter anfótero, formando aluminato de sódio. O SiO₂ também se dissolve formando silicatos. Todos os rejeitos insolúveis (lama vermelha), contendo óxidos de ferro, são separados da solução de aluminato por filtração e lavagem [22, 23].

A solução filtrada de aluminato de sódio é hidrolisada, para precipitar Al(OH)₃ quando resfriada, isto pode ser feito borbulhando-se CO₂ (redução do pH) ou semeando-se cristais de Al₂O₃ na solução mãe. Obtém-se, assim, um hidróxido de alumínio com pequeno tamanho de partícula, que é convertido em α -Al₂O₃ por calcinação [22, 23]. Trata-se de um processo oxidativo conduzido em temperaturas acima de 1000°C.

As características do pó de alumina, como formato do grão, distribuição de tamanho de partícula, grau de pureza dependerão do tipo de bauxita, da operação de lixiviação, das condi-

ções de precipitação do hidróxido de alumínio, da temperatura de calcinação e das condições de moagem [17].

O processo Bayer é mais indicado para bauxitas com baixo teor de sílica e que contém gibsita e boehmita [23]. Pode-se controlar o processo para obter aluminas com alta pureza, baixo teor de sódio e altamente moídas, o que produz pequeno tamanho de partícula melhorando as propriedades finais [2, 17].

2.3 Processos de Produção de Cerâmicas

A maioria dos processos de conformação de cerâmicas parte da matéria-prima base na forma de pó e consiste na compactação deste pó por diferentes métodos. O objetivo é usualmente promover um alto grau de empacotamento das partículas e um alto grau de homogeneidade [17, 18].

O empacotamento compacto das partículas reduz a quantidade de porosidade que é removida durante a etapa de densificação (sinterização), onde ocorre redução do volume total da peça [18] e também favorece a cinética de sinterização. A homogeneidade do empacotamento do pó diminui a probabilidade de distorções e problemas microestruturais durante a sinterização. As partículas menores introduzem-se nos interstícios criados pelo empacotamento das partículas maiores reduzindo a porosidade e o tamanho dos poros [25].

Deve-se ter controle sob uma variedade de parâmetros para se obter um empacotamento de partículas ótimo. Estes parâmetros incluem tamanho médio de partícula, distribuição de tamanho de partículas, grau de aglomeração ou dispersão e as condições de conformação.

Os corpos cerâmicos geralmente consistem do pó cerâmico mais compostos orgânicos, também chamados de ligantes, que promovem uma consolidação prévia das partículas do pó. Este sistema é extremamente frágil e é denominado de corpo a verde [26]. As etapas de processamento de cerâmicas por moldagem por injeção são: conformação das peças, remoção de ligantes, pré-sinterização e sinterização [26, 27]. O fluxograma da Figura 2.6 mostra de forma

resumida as etapas do processo de produção de peças cerâmicas. A sinterização reduz a po-

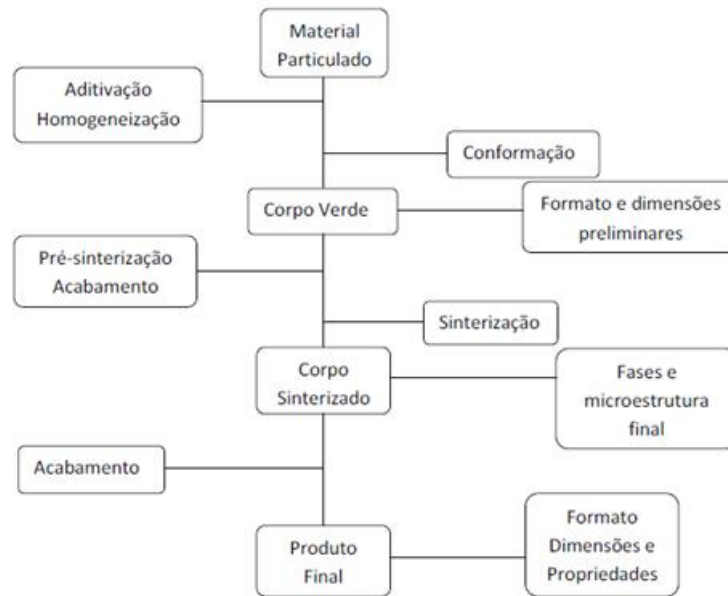


Figura 2.6: Fluxograma das etapas de processamento de cerâmicas. Adaptado da referência [27].

rosidade, que é acompanhada da redução de tamanho das peças originando a microestrutura do material e definindo assim suas propriedades como dureza, densidade, etc. O produto final não permite maiores alterações.

2.4 Métodos de Conformação

Existem vários métodos de conformação de peças cerâmicas. Entre os principais processos utilizados estão os que fazem uso da pressão [17, 18, 25], os que utilizam suspensões aquosas ou a base de veículos orgânicos e solventes que podem ser coladas, extrudadas ou injetadas [18, 25], deposição de partículas em substratos e técnicas de prototipagem que não utilizam moldes metálicos na produção de peças [6]. Dentre estas técnicas as mais empregadas na produção de formas complexas são a injeção e a prototipagem rápida.

Estes métodos principais serão descritos de forma resumida a seguir.

2.4.1 Prensagem Uniaxial (*Uniaxial-Pressing*)

A prensagem uniaxial envolve a compactação do pó em uma cavidade ou molde rígido pela aplicação de pressão unidirecional através de um pistão, por exemplo.

O pó cerâmico contém de 0 a 4% de ligantes ou água, o material é comprimido até o menor volume possível, sem acumular tensões. O sistema de prensagem mecânica simples tem uma alta taxa de produção e é facilmente automatizado como está ilustrado na Figura 2.7 [18, 25].

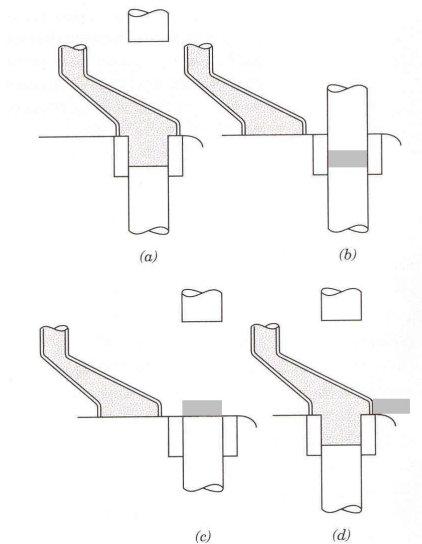


Figura 2.7: Etapas da prensagem simples uniaxial, a) enchimento da cavidade do molde, b) prensagem unidirecional, c) ejeção da peça e d) recarga [18].

Adaptações como prensagem de duplo efeito, prensagem em prensa rotatória, prensagem hidráulica, prensagem alternada, foram desenvolvidas para ampliar a variedade de formas que podem ser obtidas por esta técnica.

2.4.2 Prensagem a Quente (*Hot Pressing*)

Na prensagem a quente faz-se uso da temperatura, aliada à pressão. A temperatura torna o material mais plástico, o que facilita o escoamento, quando a pressão é aplicada. É uma técnica de custo elevado, depende muito tempo e o formato das peças é limitado. Na maioria das vezes, o corpo cerâmico chega ao final do ciclo já sinterizado.

A vantagem deste método é a eficiência na eliminação da porosidade, especialmente em materiais altamente covalentes.

2.4.3 Prensagem Isostática (CIP e HIP)

A prensagem isostática pode ser dividida em prensagem isostática a frio (*cold isostatic pressure*, CIP) e prensagem isostática a quente (*hot isostatic pressure*, HIP).

No caso da prensagem isostática a frio, um molde flexível, geralmente elastomérico (borracha, látex) é preenchido com pó cerâmico e disposto em uma prensa onde o meio transmissor de pressão é um fluido (água, óleo, glicerina). A pressão é transmitida pelo líquido que compacta o pó uniformemente em todas as direções. A aplicação de pressão em múltiplas direções garante maior uniformidade de compactação [18].

Na prensagem isostática a quente, o pó cerâmico é colocado dentro de um recipiente metálico. O recipiente é introduzido em uma autoclave de alta pressão e o meio transmissor de pressão é um gás.

As peças, geralmente, já estão pré-conformadas. Apesar das limitações nos formatos, baixas taxas de produtividade e o longo tempo de ciclo, a densificação é alta e as peças são livres de defeitos [18].

2.4.4 Colagem de Barbotina (*Slip Casting*)

A barbotina é uma suspensão composta basicamente de pó cerâmico (70% volume), água e aditivos (dispersantes, estabilizantes). Os componentes da suspensão são pré-misturados e homogeneizados em moinho de bolas.

A moldagem é realizada em moldes de gesso que podem ser simples ou multipartidos. Os moldes apresentam uma estrutura altamente porosa, estes poros são pequenos, inferiores a $1\mu\text{m}$ e absorvem a água através de "pressão capilar". A água presente na barbotina é absorvida pelo molde poroso, ocorre deposição das partículas do pó na superfície da cavidade interna do molde (processo semelhante à filtração).

Após a formação de uma parede com espessura mínima desejada, o excedente da suspensão é drenado, permanecendo o restante de água na parede formada que será absorvido pelo molde [18]. Este procedimento de conformação está ilustrado na Figura 2.8.

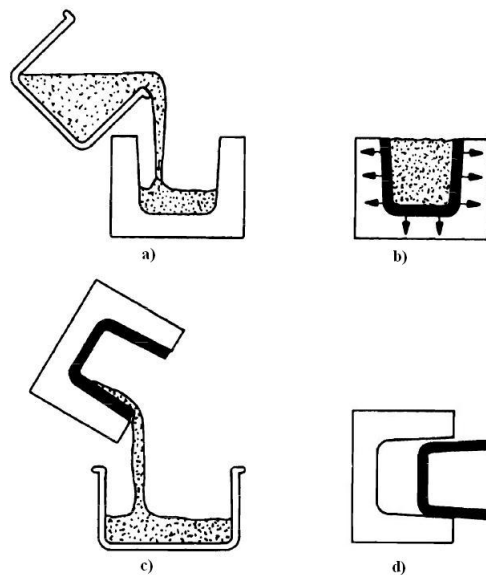


Figura 2.8: Etapas da colagem de barbotina: a) preenchimento do molde com a suspensão, b) formação da parede, c) drenagem do excedente e d) remoção da peça formada. Adaptado da referência [18].

O processo comporta peças com relativa complexidade, desde que se façam adaptações com uso de pinos ou mandris não-absorventes, de acordo com a necessidade.

Peças sólidas (*solid casting*) e peças ocas (*drain casting*) podem ser obtidas por esta técnica e a aplicação de vácuo pode ser usada para acelerar o processo, pois quanto menor o tamanho de partícula, mais lento é o processo de deposição. Pode-se ainda empregar pressão externa,

usando moldes poliméricos porosos ou também colagem centrífuga.

O processo de colagem de barbotina é largamente utilizado na fabricação de recipientes, louças sanitárias, etc. Este processo apresenta custo relativamente baixo e é muito antigo, embora seja lento e os moldes apresentem curta vida útil. Também apresenta limitações quanto à complexidade das formas [20, 25, 28].

2.4.5 Colagem de Fita (*Tape Casting*)

No processo de colagem de fita prepara-se uma suspensão com pó cerâmico que contém aproximadamente 50% em volume de ligantes orgânicos. O objetivo é conseguir um material altamente plástico, com grande ductilidade.

Este método permite a obtenção de fitas bastante finas que podem ser posteriormente cortadas, perfuradas ou estampadas.

2.4.6 Extrusão (*Extrusion*)

No processo de extrusão prepara-se uma massa plástica com aditivos orgânicos ou água, que são postos em uma extrusora, conforme ilustra a Figura 2.9. A extrusora (que pode ser a vácuo ou não), força o material plástico através de uma matriz com perfil adequado, de tal maneira que se obtém uma peça com simetria ao longo da direção da extrusora. Esta técnica é muito utilizada na indústria tradicional de cerâmicas para produzir perfis longos, barras, tubos, tijolos, isoladores, etc. É um método de baixo custo e grande volume de produção [18, 25].

2.4.7 Moldagem por Injeção (*Injection Molding*)

Processo semelhante à injeção de plásticos, contudo não há produção contínua como no caso de extrusão. O material para injeção consiste de uma suspensão de pó cerâmico com polímeros termoplásticos e aditivos. O material é pré-aquecido na injetora a uma temperatura na qual o polímero tenha uma viscosidade suficientemente baixa para fluir quando pressão for

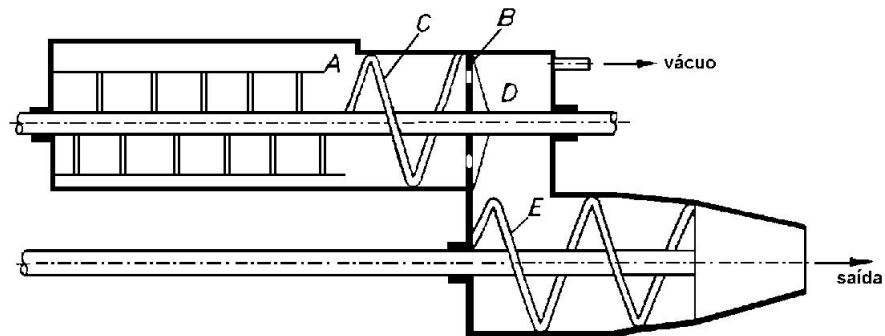


Figura 2.9: Extrusora à vácuo: A) sistema de mistura, B) orifícios restritivos, C) lâmina helicoidal, D) eixo, E) segunda helicóide. Adaptado da referência [25].

aplicada. Através deste método, pode-se conformar modelos tridimensionais, aumentando-se a complexidade das formas obtidas.

Este método pode utilizar alta ou baixa pressão. O processo de moldagem por injeção que utiliza alta pressão, também chamado de método convencional, utiliza injetoras similares às empregadas na injeção de plásticos. Uma suspensão contendo pó cerâmico e um polímero fundido é preparada, homogeneizada e posteriormente granulada em forma de *pellets*, conforme a Figura 2.10. Este material é posto na injetora, fundido novamente e injetado em uma matriz metálica. A moldagem por injeção em baixa pressão, também conhecida como moldagem a quente (*hot molding* ou *slip injection molding*) utiliza ar comprimido na injeção [26].

O sistema ligante é um composto à base de ceras e polímeros, com baixo ponto de fusão, sendo que a suspensão é geralmente preparada na própria injetora, e as temperaturas de trabalho são baixas em relação à moldagem em alta pressão [6, 20]. O processo de moldagem por injeção propicia a confecção de peças cerâmicas com formas complexas, em grande quantidade, com rapidez e excelente reprodutibilidade.

Em relação à moldagem por injeção convencional (alta pressão), a moldagem por injeção em baixa pressão apresenta a vantagem de não necessitar de moldes resistentes a grandes esforços mecânicos.



Figura 2.10: Esquema de moldagem por injeção convencional. Pó e aditivos são misturados, fundidos, granulados, e em seguida, colocados na injetora, fundidos novamente e injetados. Adaptado da referência [26].

2.4.8 Colagem de Gel (*Gel Casting ou Gel Forming*)

Fusão entre o processo de colagem de barbotina com a moldagem por injeção em baixa pressão. Neste processo é empregado um monômero em solução, que pode ser polimerizado com um solvente agregado [25]. O monômero propicia baixa viscosidade ao veículo orgânico na moldagem do pó cerâmico e, com a cura do gel, a pasta cerâmica fica imobilizada no formato moldado. O solvente é removido por secagem, restando apenas o polímero. A resistência a verde é alta, permitindo acabamentos por usinagem, o polímero é removido durante a sinterização. Pode-se também, utilizar água e ágar, injetados a baixa pressão.

Existem muitos processos de conformação que necessitam de usinagem como etapa complementar, anterior ao processo de consolidação térmica, para atingir o formato desejado. Neste caso, especificamente, a usinagem a verde é considerada um processo de conformação.

2.4.9 Prototipagem Rápida (*Rapid Prototyping*)

Uma das técnicas de conformação que vêm se destacando nos últimos anos é a prototipagem rápida. A prototipagem rápida abrange uma variada classe de técnicas. Em caráter de exemplo temos a estereolitografia [29] ilustrada na Figura 2.11.

Filmes de resina foto-curável contendo pó cerâmico (sílica, alumina ou hidroxiapatita) são curados por *laser* ultravioleta. As peças são construídas a partir de um modelo tridimensional criado, por exemplo em CAD*, em uma sequência de deposição de camada e cura [30].

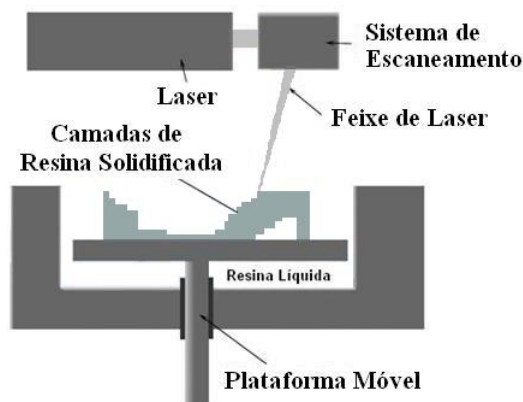


Figura 2.11: Processo de estereolitografia com solidificação promovida por *laser*. Adaptado da referência [32].

2.5 Secagem, Extração de Ligantes e Pré-Sinterização

Após o processo de conformação, a etapa seguinte é a da secagem, direcionada aos processos que utilizam conformação hidrolástica a úmido, como a colagem de barbotina, por exemplo. Para os processos que utilizam aditivação orgânica, com polímeros e ceras, a etapa que segue é a extração de ligantes.

A extração de ligantes geralmente se processa a quente e pode ser em atmosfera normal, atmosfera controlada, sob vácuo, absorção em leito de pó, extração por solventes, extração

*Do inglês, *Compute Aided Design*.

catalítica, extração supercrítica. A extração em leito de pó evita a deformação das peças durante o processo de remoção do ligante. Este processo é conhecido como *wicking* [26]. A extração de ligantes por *wicking* pode se mostrar extremamente complexa no que se refere à programação de temperatura e à seleção do ambiente ao qual a amostra é submetida, e pode levar várias semanas [6].

Esta etapa é crítica em muitos dos processos de fabricação de cerâmicas. A remoção da água, no caso da colagem de barbotina, e a extração de ligantes orgânicos na moldagem por injeção, causam perdas quando se fabricam grandes componentes com seções espessas [6]. Os ligantes termoplásticos utilizados na moldagem por injeção de cerâmicas são multicomponentes [31] e sua remoção dos corpos a verde é baseada em três mecanismos: evaporação, degradação térmica e degradação oxidativa. Devido ao baixo peso molecular destes componentes eles não estão sujeitos a cisão das cadeias e a perda de massa é resultado da difusão através da superfície do corpo cerâmico ou da interface líquido-vapor na evaporação [32].

M. Trunec produziu peças por injeção com diferentes geometrias para avaliar o comportamento da extração de ligantes. O ligante que foi utilizado continha 50% de (EVA) copolímero etileno-vinil-acetato, 34% de parafina e 16% de ácido esteárico. Observou, também, que com a queda da razão área superficial em função do volume da peça (A/V) a temperatura de remoção do ligante foi deslocada para um valor maior. Através de experimentos com diferentes taxas de extração de ligantes, pode ver que a redução da taxa de extração, particularmente no início da extração, permite obter estruturas mais homogêneas e sem defeitos [32].

Esta etapa deve ser rápida, para se tornar econômica, mas não tanto, a ponto de danificar as peças com formação de trincas, empenamento, bolhas, etc.

Uma vez que o ligante foi removido da peça com sucesso, esta pode ser pré-sinterizada em uma temperatura intermediária, tipicamente 1000°C . Nesta etapa inicia a formação do pescoço entre os grãos o que garante uma resistência mínima necessária ao manuseio dos corpos cerâmicos [26]. Após o resfriamento, as peças podem receber algum tipo de acabamento e serem encaminhadas para a sinterização.

2.6 Sinterização

Sinterização é o processo de união entre as partículas de pó cerâmico por efeito do aquecimento em alta temperatura. Em outras palavras, a sinterização pode ser vista como a consolidação térmica de uma peça a verde, sem ligantes, através da redução da porosidade, por processos difusivos e coalescimento das partículas, o que leva a um grande aumento na resistência mecânica e redução da porosidade e do volume [18].

A força motriz que promove a sinterização de um pó previamente compactado é a redução de sua energia superficial. A união entre as partículas é promovida por movimentos atômicos que atuam no sentido de eliminar a alta energia associado a um pó não sinterizado.

A energia superficial, por unidade de volume, é inversamente proporcional ao diâmetro da partícula. As forças de natureza superficial reduzem a área para minimizar a energia superficial livre. Partículas menores, com maior energia superficial por unidade de volume, sinterizam mais rapidamente. Simultaneamente, pode ocorrer crescimento de grão [18].

A sinterização pode ocorrer por vários mecanismos, como descrito na Tabela 2.5.

Tabela 2.5: Mecanismos da sinterização. Adaptado da referência [18].

Tipo de Sinterização	Mecanismo de Transporte	Força Motriz
Fase-Vapor	Vaporização-Condensação	ΔPV^*
Estado-Sólido	Difusão	ΔG ou $\Delta\mu^\dagger$
Fase-Líquida	Fluxo Viscoso-Difusão	P_c, γ_s^\ddagger
Reativa	Fluxo Viscoso-Precipitação	P_c, γ_s

*Variação na pressão de vapor;

†Variação da energia livre de Gibbs ou no potencial químico;

‡Variação na pressão capilar ou tensão superficial.

Os principais estágios da sinterização em fase sólida são: a formação do "pescoço", que é estágio inicial ou ponto inicial de contato entre as partículas, como está ilustrado na Figura 2.12 [18]. O encolhimento e diminuição da porosidade que é a fase intermediária, e o estágio final no qual se forma o contorno de grão e a área de contato entre os grãos é máxima. A sinterização no estado sólido ocorre quando a temperatura do processo é da ordem de 70% da

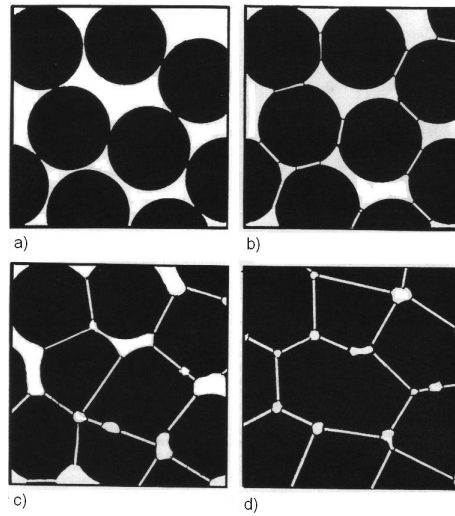


Figura 2.12: Processo de sinterização em fase sólida: a) partículas empacotadas, b) início da união dos grãos, c) coalescimento das partículas e d) redução da porosidade e formação do contorno de grão [31].

temperatura de fusão do material, e ocorre apreciável difusão na fase sólida. A força motriz da sinterização no estado sólido é a diferença de energia livre ou potencial químico entre as superfícies livres das partículas e os pontos de contato entre as partículas adjacentes. Como as partículas estão em contato umas com as outras, com o aumento da temperatura ocorre um coalescimento e formação de uma junção entre elas descrita como pescoço [18].

Posteriormente ocorre a redução da porosidade e a densificação, com o crescimento dos grãos. A sinterização sem fase líquida é muito usada na produção de cerâmicas avançadas.

A forma geral do modelo do mecanismo de transporte de material por difusão na região de contato entre duas partículas é dada pela equação 2.1. Examinando a equação 2.1 podemos ver que o diâmetro da partícula tem maior efeito na taxa de sinterização. Partículas menores apresentam uma maior taxa de sinterização. Apesar de não ser evidente pelo exame da equação, a temperatura também tem um efeito importante. Este efeito é devido a relação exponencial da temperatura com o coeficiente de difusão [18].

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \left(\frac{K \cdot \gamma \cdot a^3 \cdot D^* \cdot t}{k \cdot T \cdot d^n} \right)^m \quad (2.1)$$

onde:

- $\frac{\Delta L}{L_0}$ = taxa de sinterização (encolhimento);
- γ = energia superficial;
- a^3 = volume atômico de difusão;
- D^* = coeficiente de difusão;
- T = temperatura absoluta;
- K = constante de Boltzman;
- d = diâmetro da partícula;
- t = tempo;
- k = constante dependente da geometria.

O expoente n é tipicamente 3 e m varia entre 0,3 e 0,5. Este modelo matemático concorda com dados do estágio inicial da sinterização. Quando se inicia o crescimento de grãos, modelos mais complexos são necessários [18, 19, 26].

2.7 Processos de Acabamento

O acabamento é a parte do processamento que visa dar ao produto as dimensões finais e o tratamento superficial compatíveis com o uso a que este se destina. Pode ser realizado após a pré-sinterização, por usinagem ou lixamento, ou após a sinterização, para se conseguir reprodutibilidade nos produtos sinterizados utilizando-se a usinagem, que envolve em geral as etapas de retifica e polimento. Isto encarece muito o processo, devido à dureza e fragilidade

dos materiais cerâmicos. É prática comum, o uso de ferramentas de materiais de alta dureza, como o diamante.

Como regra geral para os materiais cerâmicos, uma superfície final com reduzida quantidade de defeitos, contribui para o aumento da resistência mecânica da peça ou componente, pela redução de probabilidade de falha.

2.8 Propriedades Mecânicas dos Materiais Cerâmicos

Durante os últimos anos, cientistas e engenheiros adquiriram uma melhor compreensão dos materiais cerâmicos e de seu processamento. Descobriram que os minerais naturais poderiam ser refinados e novas composições puderam ser sintetizadas para conseguir propriedades únicas [15, 33].

Os materiais cerâmicos mais resistentes mecanicamente e mais estáveis quimicamente possuem estruturas cristalinas com ligações fortes nas três direções [33]. 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 à dos metais e materiais orgânicos [2] .

Diversos parâmetros podem influenciar nas propriedades mecânicas das cerâmicas, tais como: estrutura cristalina, microestrutura, defeitos e falhas, tensões superficiais, temperatura, atmosfera, taxa de deformação, tamanho e geometria da amostra, entre outros [34].

A ausência praticamente total de deformação plástica em cerâmicas é devido à falta de mobilidade das discordâncias em sua microestrutura [1, 2, 18, 33].

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, esta se propaga de forma catastrófica [1]. A falha mecânica das cerâmicas ocorre fundamentalmente a partir de defeitos microestruturais. As principais fontes de fratura nas cerâmicas policristalinas são trincas superficiais, originadas durante o

acabamento das mesmas, poros, inclusões e crescimento não controlado dos grãos durante o processamento térmico.

Acima de um certo valor de tensão 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 dos planos de escorregamento (clivagem) específicos conforme ilustrado nas Figuras 2.2 e 2.4.

2.8.1 Influência da Porosidade nos Materiais Cerâmicos

Nos materiais cerâmicos 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 [1, 33].

Assim, uma vez criadas condições para o início da sua propagação, as trincas prosseguem aumentando até que ocorra a fratura. Os poros também são prejudiciais para a resistência dos materiais cerâmicos porque reduzem a área da seção transversal, através da qual é aplicada a carga e, conseqüentemente, fazem com que haja redução da tensão máxima que o material pode suportar.

Para a maioria das técnicas de fabricação de peças cerâmicas o material de origem encontra-se na forma de pó. Após a compactação ou conformação destas partículas na forma desejada, existirão poros ou espaços vazios entre as partículas de pó. Durante o processo de sinterização, a maior parte da porosidade será eliminada. Entretanto, frequentemente, a eliminação de poros é incompleta, e alguma porosidade residual irá permanecer. Deste modo, o tamanho e a fração volumétrica de poros dos materiais são fatores importantes que afetam sua resistência [1, 18, 33]. Qualquer porosidade residual terá uma influencia negativa, tanto sobre as propriedades elásticas, quanto sobre a resistência mecânica.

Foi observado para algumas cerâmicas que a magnitude do módulo de elasticidade diminui

em função da porosidade, de acordo com a seguinte relação [1]:

$$E = E_0 (1 - 1,9P + 0,9P^2) \quad (2.2)$$

onde:

- E = módulo de elasticidade a 25°C;
- E_0 = módulo de elasticidade para o material sem porosidade a 25°C;
- P = porosidade %.

Pode-se evidenciar a influência da porosidade no módulo de elasticidade e na resistência a flexão na Figura 2.13 para a alumina à temperatura ambiente [1].

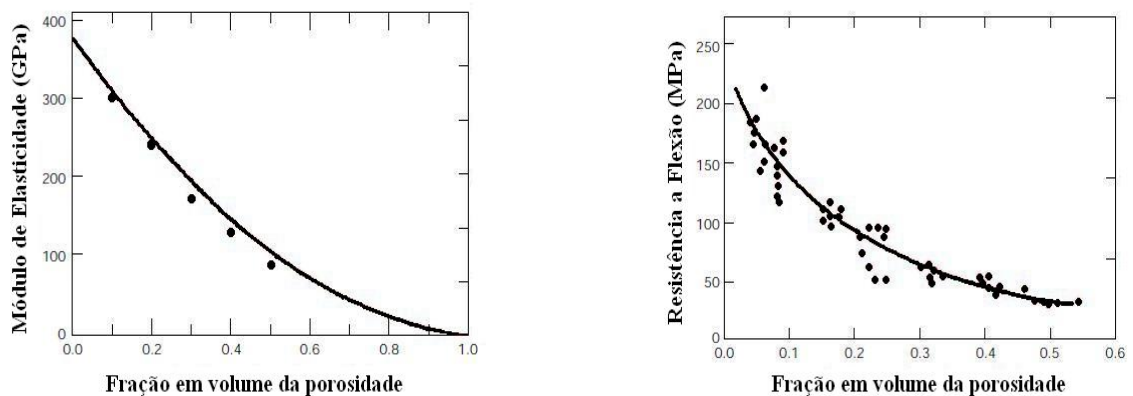


Figura 2.13: Influência da porosidade no módulo de elasticidade, e na resistência a flexão, para materiais cerâmicos [1].

A 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 dez e mil vezes abaixo deste valor teórico [1].

Em 1920, A. A. Griffith propôs que essa discrepância entre a resistência à tração teórica e à observada poderia ser explicada pela presença de defeitos ou trincas muito pequenos, microscópicos, que existem sob condições normais na superfície do corpo de um material. Estes

defeitos deterioram a resistência à fratura, pois uma tensão aplicada pode ser amplificada ou concentrada na extremidade da trinca. Essa trinca pode ser visualizada na Figura 2.14 onde está representado um perfil de tensões através de uma seção reta [1, 34].

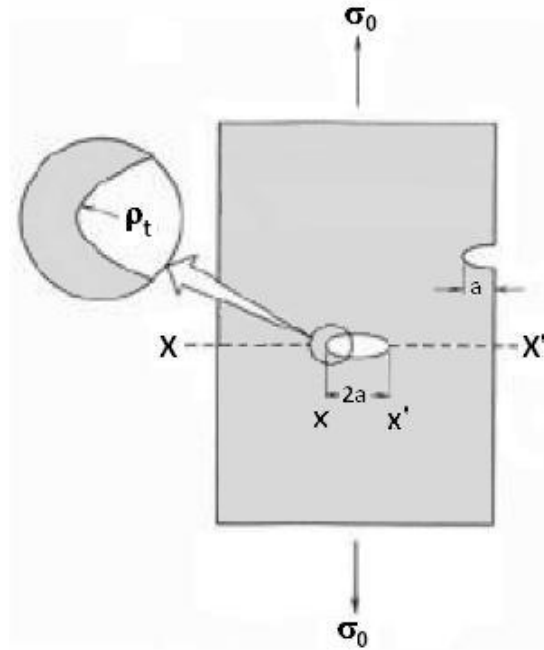


Figura 2.14: Representação do perfil de uma trinca em material cerâmico. Adaptado da referência [1].

Admitindo-se o formato elíptico da trinca e que sua orientação é perpendicular à direção de aplicação da tensão, a tensão máxima na ponta da trinca, σ_m , é igual a:

$$\sigma_m = \sigma_0 \left[1 + 2 \left(\frac{a}{\rho_p} \right)^{1/2} \right] \quad (2.3)$$

Onde σ_0 representa a magnitude da tensão de tração nominal que está sendo aplicada, ρ_p representa o raio de curvatura da ponta da trinca (detalhe da Figura 2.14), e a representa o comprimento de uma trinca superficial, ou metade do comprimento de uma trinca interna.

Para uma microtrinca relativamente longa, que possui um raio de curvatura pequeno na sua ponta, o fator $(a/\rho_p)^{1/2}$ pode ser muito grande ($>$ que a unidade), sob estas circunstâncias

a equação 2.4 toma a forma:

$$\sigma_m = 2\sigma_0 \left(\frac{a}{\rho_p} \right)^{1/2} \quad (2.4)$$

Sendo assim, σ_m será muitas vezes maior que σ_0 .

É importante frisar que a amplificação da tensão não fica restrita a estes defeitos microscópicos, ela pode ocorrer em descontinuidades internas de dimensões macroscópicas como vazios, arestas vivas e nos entalhes em grandes estruturas [1].

R. W. Rice destaca que quando a rota de processamento é a tecnologia do pó, isto resulta em uma fração de poros residual involuntária em decorrência da limitação do processo de sinterização ou pela otimização tecnológica [35]. A possibilidade de se controlar os poros para controle e otimização das propriedades é que impulsiona os estudos para compreensão de sua relação, o que necessariamente passa pelo modelamento do(s) mecanismo(s) envolvido(s) nesta relação [36].

Dentre as propriedades mecânicas, o efeito da porosidade tem sido estudado principalmente no módulo de elasticidade e na sua resistência à flexão. Há duas principais vertentes de modelos que preveem este efeito: modelos baseados em geometrias ou área da seção transversal que suporta o carregamento; e modelos baseados em micro-mecanismos que envolvem concentração de tensão ao redor dos poros [35].

Na Figura 2.15 podemos visualizar a variação dos módulos de Young, cisalhamento e volumétrico em função da porosidade para alumina sinterizada em diferentes temperaturas [36] e podemos ver que os dados experimentais de Yoshimura e colaboradores concordam com a Equação 2.2, ou seja, apresentam um comportamento descrito por uma equação polinomial.

As equações A a H na Tabela 2.6 representam os modelos baseados na área de carregamento e são empíricas ou semi-empíricas, pois os parâmetros das equações são obtidos pelo ajuste nos resultados experimentais.

A interpretação dos ajustes geralmente é realizada com base em uma geometria de distribuição de poros ou de partículas sólidas. A regra das misturas (modelo de Voigt), que é uma

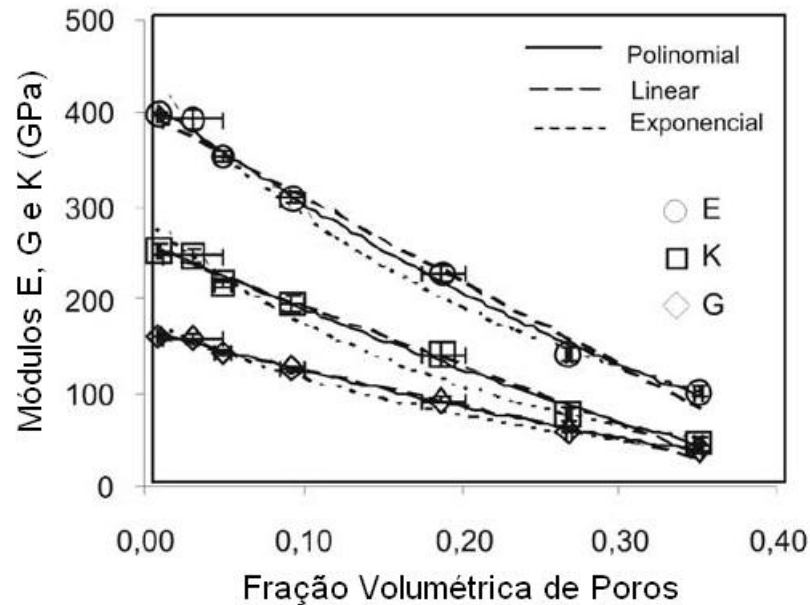


Figura 2.15: Resultados dos módulos de Young (E), de cisalhamento (G) e volumétrico (k) em função da porosidade. Adaptado da referência [38].

forma particular da equação linear (Eq. A) supondo $b=1$, relaciona a propriedade diretamente com a fração volumétrica, ou fração em área média da seção da parte sólida. Entretanto, a maioria das propriedades mecânicas apresenta diminuição mais acentuada com a porosidade do que a prevista pela regra das misturas [33].

Diversos modelos de fração em área efetiva ao carregamento, que têm sido denominado por Rice de área sólida mínima (ASM), têm sido propostos com diferentes geometrias de poros, partículas sólidas e/ou carregamento. A característica básica destes modelos é que a propriedade decai inicialmente de forma aproximadamente linear (semi-log) e depois apresenta rápido decréscimo levando a um valor zero em uma porosidade crítica, P_c , que é o limite de percolação das partículas [35].

R. W. Rice observou que o valor do parâmetro b depende dos métodos de consolidação dos materiais cerâmicos: valores baixos de b para cerâmicas conformadas por extrusão e valores elevados para cerâmicas prensadas a quente estariam relacionadas com as características dos

Tabela 2.6: Equações semi-empíricas (A a H) de constantes elásticas em função da porosidade. Adaptado da referência [38].

Autor(ano)	Equação	Índice
—	$M=M_0(1-bP)$	(A)
—	$M=M_0(1-b_1P + 1-b_2P)$	(B)
Knudsen(1959)	-	-
Spriggs(1961)	$M=M_0\exp(-bP)$	(C)
Hasselman(1962)	$E=E_0(1-AP)/[1+(A-1)P]=E_0(1-P)/(1+bP)$	(D)
Martin e Haynes(1971)	$E=E_0\exp(1-bP^{2/3})$	(E)
Wang(1984)	$E=E_0\exp(-b_1P + -b_2P^2)$	(F)
Phani e Niyogi(1987)	$E=E_0(1-P/P_c)^n$	(G)
Lan et al(1994)	$M=M_0(\rho - \rho_0)/(1 - \rho_0) = M_0(1 - P/P_v)$	(H)

M pode ser substituído por E , G ou k , o subscrito 0 indica a propriedade com porosidade zero.

poros [35].

Estes modelos (ASM) são aplicáveis às propriedades que são determinadas pela transmissão de tensão ou por fluxo condutivo, como as propriedades mecânicas e as condutividades térmica e elétrica, mas não são aplicáveis a propriedades que dependem da massa, como capacidade calorífica, índice de refração e constante dielétrica, neste caso as propriedades seguem a regra das misturas [35].

2.9 Molas Cerâmicas

Molas são componentes mecânicos fundamentais que formam a base de muitos sistemas mecânicos. Frente a outros componentes, elas sofrem deformação quando submetidas a um esforço (tração, torção, compressão) e conforme sua habilidade, podem facilmente armazenar e recuperar a energia mecânica. Assim sendo, molas devem possuir alta resistência contra a força aplicada [37, 38].

Por esta razão, materiais com alta resistência, como os aços de alto carbono tem sido e continuam sendo os materiais mais utilizados na produção de molas. Entretanto, o aumento da eficiência em muitos sistemas mecânicos fez surgir uma nova demanda, e tornou-se importante a introdução de molas com maior capacidade de absorção de energia. Além disso, há a necessidade de molas que resistam a diferentes condições de trabalho, por exemplo, alta temperatura, alta resistência ao desgaste e a corrosão [9, 10].

Um caminho para satisfazer esta demanda é a introdução de novos materiais para produção de molas. As cerâmicas tem este potencial, com excelente resistência ao aquecimento, baixa densidade, alta resistência a altas temperaturas e boa resistência ao desgaste e à corrosão comparadas a outros materiais. Portanto, há um crescente interesse na fabricação de molas cerâmicas [20, 37, 39, 40].

O coeficiente de perda é um parâmetro dimensional muito importante no ciclo de carregamento de uma mola e é importante na seleção de materiais para molas [12, 37, 40]. Ele relaciona a fração de energia mecânica perdida no ciclo tensão-deformação de uma mola.

Se um material é carregado linearmente, a tensão σ_x aplicada apresenta uma deformação ϵ_x correspondente. Esta é a energia elástica da deformação armazenada por unidade de volume, $u = 1/2E\epsilon^2$, onde E é o módulo de Young [40].

Se o material é descarregado, ele dissipa esta energia ΔU . O coeficiente de perda η por radiano pode ser definido como:

$$\eta = \frac{\Delta U}{2\pi U} \quad (2.5)$$

Um alto coeficiente de perda é desejável para absorver vibrações enquanto que um baixo coeficiente de perda transmite a energia mais eficientemente. Por outro lado, desde que uma mínima perda de energia é desejável, o material que é usado para molas deve ter um baixo coeficiente de perda.

Os elastômeros apresentam alto coeficiente de perda ($\eta = 1$) e as cerâmicas avançadas tem o menor coeficiente, aproximadamente quatro ordens de magnitude ($\eta = 10^{-4}$), porém são materiais frágeis. Os aços de alto carbono tem coeficiente de perda maior que as cerâmicas [12].

Outro fator de grande relevância que deve ser levado em consideração é a resiliência do material que é a capacidade de um material absorver energia quando é deformado elasticamente e depois, com a remoção da carga, recuperar essa energia. A propriedade associada é o módulo de resiliência, U_r , que representa a energia de deformação por unidade de volume exigida para tensionar um material desde um estado inicial, com ausência de carga, até a sua tensão limite de escoamento [1, 37].

O módulo de resiliência para um corpo-de-prova submetido a um ensaio de tração uniaxial é a área sob a curva tensão-deformação plotada até o limite de máxima tensão anterior ao início do escoamento.

$$U_r = \int_0^{\epsilon_i} \sigma d\epsilon \quad (2.6)$$

considerando uma região linear elástica e $\epsilon_1 = E/\sigma_1$ o módulo de resiliência pode ser dado por:

$$U_r = \frac{1}{2} \sigma_1 \epsilon_1 = \frac{\sigma_1^2}{2E} \quad (2.7)$$

onde ϵ_1 representa a deformação no momento do escoamento conforme ilustrado na Figura 2.16. Os materiais resilientes são os que apresentam alta resistência à deformação e baixos módulos de elasticidade. Materiais que apresentam estas características são utilizados para fabricação de molas [1, 12]. Uma das crescentes demandas para molas está relacionada as condições de trabalho onde elas são aplicadas. Neste ponto, os materiais utilizados atualmente

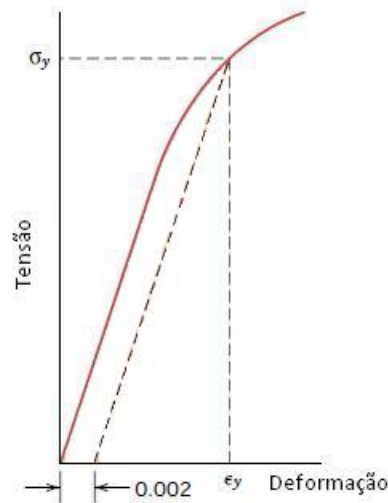


Figura 2.16: Gráfico Tensão *versus* Deformação para um material resiliente. Adaptado da referência [1].

para molas apresentam limitações com respeito a temperatura e resistência à abrasão [8–10].

Com cerâmicas como Al_2O_3 , ZrO_2 , Si_3N_4 ou SiC , é possível trabalhar em altas temperaturas, aproximadamente 1000°C , o que não é possível com a maioria dos materiais.

Sato e colaboradores investigaram as propriedades mecânicas de molas cerâmicas feitas com Si_3N_4 em diferentes temperaturas [8]. Eles observaram que a resistência à fratura não se altera até 1000°C , mas o módulo de Weibull e o valor das constantes elásticas diminuem de acordo com resultados de R. G. Munro [24].

Hamilton e colaboradores investigaram as propriedades mecânicas de molas de ZrO_2 parcialmente estabilizado com MgO . Eles mediram a deflexão *versus* a carga aplicada a temperatura ambiente e também em altas temperaturas e observaram que as molas seguem a lei de Hooke nos dois sistemas [10].

Andreola e colaboradores produziram molas cerâmicas de Al_2O_3 e ZrO_2 estabilizada com Y_2O_3 por LPIM, mediram a deflexão *versus* a carga aplicada a temperatura ambiente e verificaram uma maior resistência para molas de alumina e uma maior deflexão para molas de

ZrO₂, que apresenta tenacidade à fratura superior à alumina [20].

Wright e colaboradores investigaram o efeito da qualidade superficial de uma suspensão polímero-cerâmica usada na fabricação de molas de Al₂O₃ por extrusão e avaliaram a influência dos prováveis defeitos de processamento [41].

Nohut e Schneider avaliaram através de modelagem numérica computacional a probabilidade de falha de molas cerâmicas de Si₃N₄ sob compressão e observaram que os defeitos superficiais são críticos para esta geometria [40].

A literatura sobre molas cerâmicas é relativamente restrita e trata principalmente da conformação pelo processo de usinagem [10], pelo processo sol-gel, ou ainda, por extrusão [9, 41], sendo que nestes dois últimos processos, as molas acabam sofrendo deformações.

Como existem poucas referências sobre molas cerâmicas na literatura, os dados são limitados e os modelos que caracterizam o desempenho da mola não estão totalmente desenvolvidos. Consequentemente, são utilizados modelos de equações aplicáveis a molas metálicas, na tentativa de estudar o comportamento das molas cerâmicas [10].

Em geral, as molas com espaçamento entre espiras 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 [10]. A Lei de Hooke é dada pela equação 2.8.

$$P = Kf \tag{2.8}$$

onde:

- P = carga aplicada na mola;
- K = constante de proporcionalidade;
- f = deflexão sofrida pela mola.

Hamilton e colaboradores apresentaram equações modificadas baseadas na Lei de Hooke

para determinação da deflexão utilizando o módulo de cisalhamento G . A equação 2.9 foi desenvolvida para uma mola com seção transversal retangular conforme Figura 2.17[10].

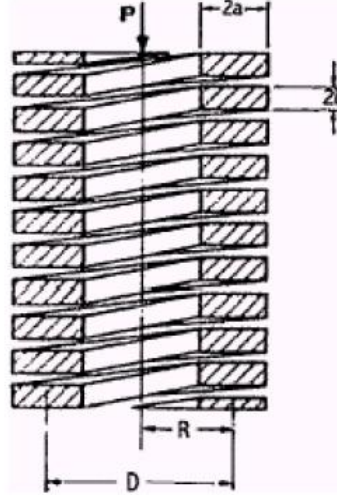


Figura 2.17: Dimensões de uma mola típica com seção retangular. Adaptado da referência [9].

$$f = \frac{3\pi P R n_a}{8G b^4} \times \frac{1}{a/b - 0.627 [\tanh(\pi b/2a) + 0.004]} \quad (2.9)$$

onde:

- R = raio da mola;
- P = carga aplicada na mola;
- n_a = número de voltas (espiras ativas) da mola;
- a, b = dimensões da mola, de acordo com a Figura 2.22.

Hamilton também enfatiza a contribuição do módulo de cisalhamento efetivo, G_{eff} como fator determinante no desenvolvimento de equações de molas [10].

O módulo de cisalhamento depende não apenas das propriedades mecânicas do material que está sendo considerado, mas também da orientação da estrutura dos grãos, da composição

química, de diferenças de temperatura e do processo de manufatura. Isto pode ser expresso na forma da equação 2.10.

$$G_{eff} = G_m + G_c \quad (2.10)$$

onde G_{eff} é o módulo de cisalhamento efetivo, G_m é o módulo de cisalhamento em função do material e G_c é o módulo de cisalhamento em função do método de conformação empregado.

O módulo de cisalhamento em função do material empregado varia com a temperatura e pode ser determinado por:

$$G_m = G_0(1 - mT) \quad (2.11)$$

onde G_0 é o módulo de cisalhamento a 0°C , m é o coeficiente de temperatura que pode ser determinado através de dados tabelados e T é a temperatura do material em $^\circ\text{C}$. Esta é uma forte evidência de que as propriedades das molas não dependem apenas de sua geometria, mas também do método de conformação.

Ao aplicar solução semelhante para molas com seção circular, podemos inferir que a constante da mola é também um parâmetro que determina a carga que uma mola é capaz de suportar e depende não apenas do material de que a mola é feita, mas também de sua geometria. Isto foi observado por Qiu e Ren que apresentaram a relação da constante de mola para molas com seção circular [39].

$$K_{cal} = \frac{Gd^4}{8n_a D^3} \quad (2.12)$$

onde:

- K_{cal} = constante da mola calculada (N/mm);
- G = módulo de cisalhamento (GPa);
- d = diâmetro do fio (mm);
- n_a = número de espiras ativas ($n_a = n_t - 1$);
- D = diâmetro médio da mola (mm).

A equação 2.12 leva em consideração os fatores geométricos da mola e K_{cal} e G são proporcionais, evidenciando-se que existem quatro modelos básicos de terminações para molas de compressão conforme a Figura 2.18.

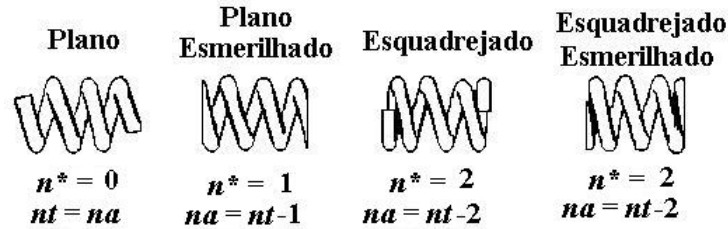


Figura 2.18: Representação dos quatro modelos de *design* de molas. Adaptado da referência [33].

A Figura 2.18 traz os principais modelos de molas de compressão e a Tabela 2.6, as considerações geométricas de cálculo para cada modelo. Na Figura 2.19 temos a ilustração de uma mola de compressão que mais se assemelha às molas produzidas neste trabalho [42].

Tabela 2.7: Modelos de molas de compressão. Adaptado das referências [33,34].

Termo	Plano	Plano Esmerilhado	Esquadrejado	Esquadrejado Esmerilhado
n^*	0	1	2	2
n_t^\dagger	n_a^\ddagger	$n_a + 1$	$n_a + 2$	$n_a + 2$
L_0^\S	$pn_a + d$	$p(n_a + 1)$	$pn_a + 3d$	$pn_a + 2d$
L_s^\P	$d(n_t + 1)$	dn_t	$d(n_t + 1)$	dn_t
p^\parallel	$(L_0 - d)/n_a$	$L_0/(n_a + 1)$	$(L_0 - 3d)/n_a$	$(L_0 - 2d)/n_a$

*Final da mola;

†Número de espiras total;

‡Número de espiras ativas;

§Comprimento livre;

¶Comprimento sólido;

∥Passo da mola.

Outra forma de avaliar o desempenho de molas metálicas bastante citado em livros de *design* e elementos de máquinas consiste na obtenção da constante da mola através da frequência natural de vibração do material da mola [37, 38].

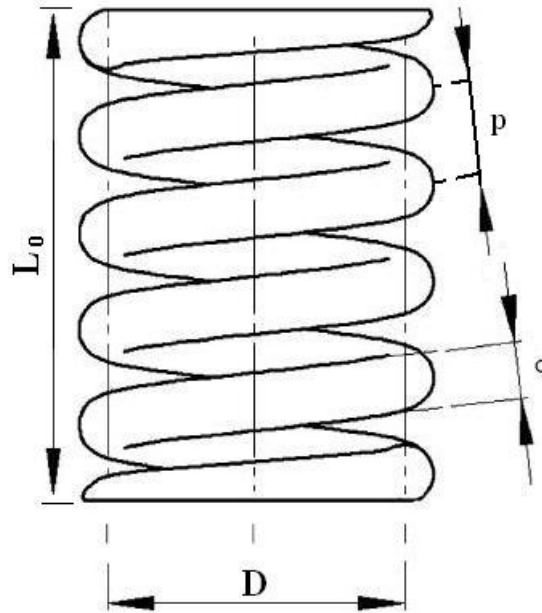


Figura 2.19: Dimensões de mola com seção circular e final plano esmerilhado [38].

As frequências naturais de vibração de uma mola cilíndrica helicoidal podem ser calculadas tratando-se a mola como uma barra de seção circular reta [43]. As frequências vibracionais (f) dos modos normais longitudinais de uma barra livre de comprimento L são dadas por

$$f_n = \frac{nc_s}{2L} \quad (2.13)$$

onde $n = 1, 2, 3, \dots$ e c_s é a velocidade de propagação do som no sólido. Para uma barra fina, c_s é aproximadamente igual a velocidade do som em uma barra infinita,

$$c_s = \sqrt{\frac{E}{\rho}} \quad (2.14)$$

onde E é o módulo de Young e ρ é a densidade do material. Substituindo a equação 2.14 em 2.13 temos, para o modo de vibração fundamental ($n=1$),

$$f = \frac{1}{2L} \sqrt{\frac{EV}{m}} = \frac{1}{2L} \sqrt{\frac{EAL}{m}} \quad (2.15)$$

onde m é a massa e $V(=AL$, o produto da área da base pelo comprimento) é o volume da barra.

Em termos do módulo de Young e de suas dimensões, a constante da mola de uma barra é dada por $K = EA/L$. Substituindo em 2.15, obtemos a frequência de vibração do modo longitudinal fundamental de uma barra e, conseqüentemente, de uma mola, dada por

$$f_{res} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{K}{m}} \quad (2.16)$$

O ensaio de frequência natural de vibração é um método não destrutivo para se obter a constante da mola. Na equação 2.16 podemos observar que a frequência é inversamente proporcional a raiz quadrada da massa da mola, portanto molas com massas pequenas irão apresentar valores de frequência de vibração altos.

Neste capítulo foram discutidas as principais características dos materiais cerâmicos e descritos os vários procedimentos empregados, desde a conformação até o processamento final de peças cerâmicas para distintas aplicações. Foram enfatizadas também as propriedades mecânicas dos materiais cerâmicos e os fatores que contribuem para alteração destas propriedades. Foram também abordados os principais métodos de fabricação de molas cerâmicas e a dependência da geometria das molas com a resistência mecânica e a adaptação de um método não destrutivo para obter a constante da mola através da frequência natural de vibração do material de fabricação da mola.

No Capítulo 3, será abordado e detalhado o processo de injeção de cerâmicas com suas particularidades.

Capítulo 3

Moldagem por Injeção de Cerâmicas

3.1 Produção de Cerâmicas através da Técnica de Moldagem por Injeção

A moldagem por injeção é uma técnica de alta produtividade, largamente utilizada na produção de peças de materiais termoplásticos. A ampla gama de formatos e tamanhos que podem ser obtidos por esta técnica levaram ao seu uso, com algumas adaptações, para a produção de cerâmicas avançadas [26, 31, 44]. O processo de moldagem por injeção de materiais cerâmicos existe já há algum tempo, e tem sido constantemente aperfeiçoado, pois não surgiu ainda substituto que seja confiável para a produção de peças complexas em grande quantidade.

A moldagem por injeção em alta pressão geralmente utiliza polímeros como ligante principal ou primário, isto é, o ligante em maior quantidade em uma composição. Estes componentes são utilizados para dar fluidez à suspensão no momento da injeção, com a finalidade de preencher completamente a cavidade do molde e formar a peça. A formulação empregada deve garantir uma boa estabilidade dimensional da peça durante o processo de extração de ligantes. A mistura de ligantes geralmente apresenta uma viscosidade alta, o que requer pressões altas na injeção, moldes mais resistentes e, portanto, maior custo [6, 20].

No caso da moldagem em baixa pressão, o ligante é uma composição de ceras com baixo

ponto de fusão, o que torna o processo mais viável economicamente, pois a suspensão fundida apresenta maior fluidez, reduzindo custos de equipamentos, moldes e produção. A Figura 3.1 apresenta alguns fatores essenciais na seleção da técnica de moldagem por injeção de pós e suas vantagens em relação a outras técnicas de moldagem.

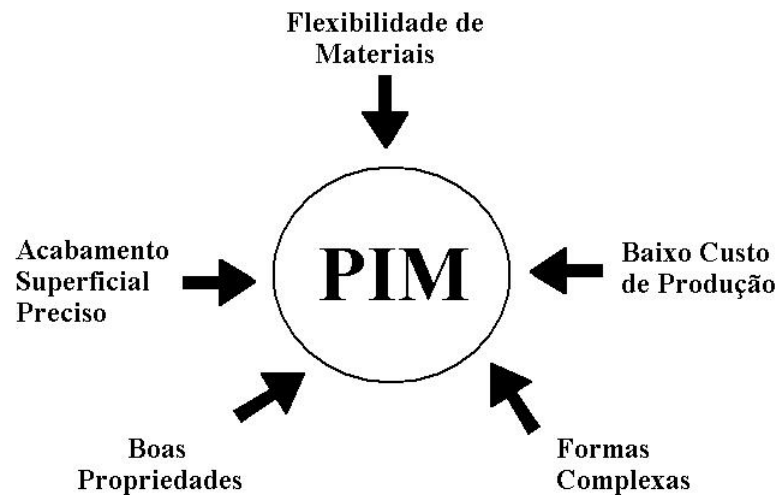


Figura 3.1: Fatores de impacto na seleção da moldagem por injeção. Adaptado da referência [25].

O principal problema no método de moldagem por injeção consiste na extração de ligantes, *debinding*, empregados na preparação da suspensão para injeção. Devido à baixa fluidez nesta etapa do processo, podem surgir rachaduras e distorções nas peças.

3.2 Sistemas de Injeção

No processamento a alta pressão (50 - 150MPa) são utilizadas injetoras convencionais para materiais poliméricos. A tecnologia empregada é muito semelhante à utilizada na fabricação de termoplásticos. Devido à alta abrasividade da suspensão cerâmica com polímeros, ocorre o desgaste dos equipamentos e moldes. Neste caso, o interior deste deve ser revestido com material resistente à abrasão. Pode-se controlar temperatura, pressão e velocidade de alimentação neste processo.

Temperatura e pressão podem ser controladas em diferentes posições, como na alimentação e na saída. Outro problema relacionado à moldagem por injeção convencional é a homogeneização da suspensão [26]. Uma representação deste tipo de equipamento pode ser vista na Figura 2.15.

Sistemas de injeção que operam em baixas pressões, entre 0,2 - 0,6 MPa, também podem ser usados para injeção de materiais cerâmicos. Este sistema de moldagem foi desenvolvido por Griboski há mais de 50 anos [27]. Um sistema que opera a baixas pressões e baixas temperaturas é, sem dúvida, indicado para estender a vida útil dos moldes e também do próprio equipamento de injeção.

Um esquema ilustrativo deste equipamento está representado na Figura 3.2. Ele consiste de um tanque cônico conectado a um tubo alimentador, ambos com sistema independente de controle de temperatura. Uma bateadeira planetária de pás duplas faz a homogeneização do pó cerâmico com os ligantes e está localizada na parte superior do tanque (tampa). Uma bomba de vácuo está conectada ao tanque para deaerar a suspensão durante o processo de homogeneização.

Na abertura do tubo de saída é fixado o molde com auxílio de um sistema pneumático e a moldagem ocorre com a injeção de ar comprimido sobre a suspensão no tanque. O controle do sistema pode ser manual, semi-automático ou automático, o que permite a produção de peças cerâmicas em grande quantidade, quando comparada a outros métodos de conformação, citados no Capítulo 2.

O uso de ligantes a base de ceras e polímeros com baixo ponto de fusão e baixa viscosidade favorece o trabalho em baixas pressões. O fato da suspensão de pó cerâmico e ligantes, apresentar baixa viscosidade, requer menores pressões de trabalho para a injeção.

O veículo orgânico não é um componente final da peça cerâmica, mas é o grande responsável pelo sucesso do processamento. Apresenta grande influência no empacotamento das partículas, formação ou dispersão de aglomerados, extração de ligantes, precisão dimensional e origem de defeitos. Os ligantes orgânicos e componentes auxiliares do processo que fazem parte do veículo

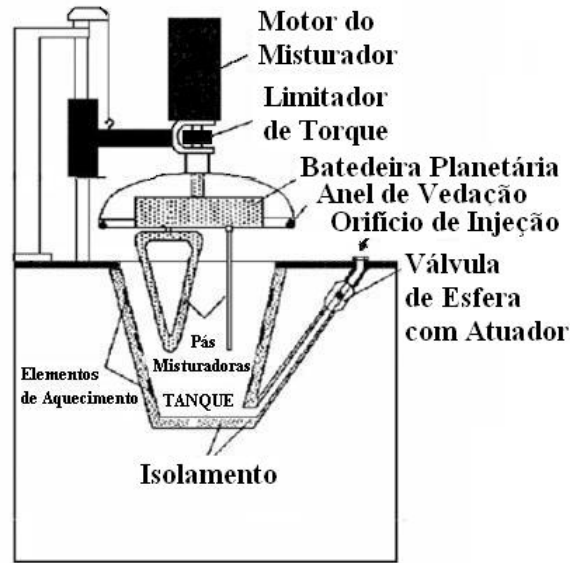


Figura 3.2: Corte esquemático do tanque da injetora semi-automática MIGL-33 Peltsman Corporation. Adaptado do catálogo do fabricante.

orgânico são aquecidos primeiramente no tanque da injetora e, após fundirem acrescenta-se o pó seco em estufa em pequenas porções, sempre com agitação. Após a adição da totalidade do pó, o tanque é fechado e faz-se vácuo alternadamente a agitação.

A moldagem por injeção em baixa pressão apresenta custos de processo menores, pois há menor desgaste de equipamento e moldes, resultando em menor contaminação das peças. O equipamento e o processo são simplificados, pois não há necessidade de preparar a suspensão em separado, peletizar e granular o material. Além disso, as pressões e temperaturas empregadas são menores. O tempo de extração de ligantes é menor e a temperatura é mais baixa [27]. As diferenças entre os processos de injeção em alta e baixa temperatura estão descritos na Tabela 3.1.

O comportamento reológico da suspensão no tanque é muito dependente do tamanho e da forma das partículas do pó cerâmico. Pós finos, com tamanho de partícula menor do que 1 micrometro, permitem a obtenção de peças cerâmicas com densidade elevada e tempos de

Tabela 3.1: Principais diferenças entre os processos de moldagem em alta pressão e baixa pressão. Adaptado da referência [26].

Características	Alta Pressão	Baixa Pressão
Ligante	Termoplásticos, Termofixos	Ceras, Parafinas
Corpo Cerâmico	Corpo fundido viscoso ($\eta = 100 - 1000 Pa.s$)	Pasta de filme líquido ($\eta = 1 - 10 Pa.s$)
Temperatura de Processamento	120-200°C	60-100°C
Pressão de Injeção	>50MPa	0,2-5MPa
Custo de Ferramental	alto	baixo
Desgaste de Ferramental	alto	baixo
Extração de Ligantes	>450°C	<250°C

sinterização relativamente curtos, em menores temperaturas.

Para o processamento em baixas pressões se faz necessário alta fluidez da suspensão, alta fração em volume de sólidos e a menor fração em volume possível de veículo orgânico para facilitar a remoção do mesmo após a conformação. Este objetivo é atingido através da estabilização das partículas cerâmicas finamente dispersas no ligante pela adição de surfactantes de cadeia "curta"(C12 - C22), que promovem um impedimento de contato entre as partículas reduzindo as interações de Van der Walls [27, 45].

Os surfactantes geralmente apresentam grupos funcionais que interagem quimicamente com a superfície das partículas do pó cerâmico ($-OH, -COOH, -COH$). Os mais utilizados são os ácidos graxos esteárico e oleico. Segundo S. T. Lin e R. M. German o efeito de sua interação com a alumina se dá através de uma reação ácido-base de Lewis também citado por J. E. Zorzi [46, 47] através da técnica de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), [47].

3.2.1 Componentes de um Veículo Orgânico

De uma forma geral, formulações e composições para moldagem por injeção de cerâmicas apresentam mais de um componente, o que influencia o processo de moldagem e o processo de

remoção dos ligantes, tanto em alta quanto em baixa pressão [26, 31].

A clara identificação do papel individual de cada componente na suspensão é difícil, mas é importante que se conheçam suas funções básicas.

Uma composição muito empregada na moldagem por injeção convencional (alta pressão) é a que consiste de três componentes: um ligante primário, que é o componente majoritário da suspensão (polímero), um plastificante (polietileno glicol, cera de carnaúba, óleos livres, estearatos) que possuem a função de alterar o fluxo, e um auxiliar de processamento (ácido esteárico, parafina, ácido oleico), que é um agente modificador da superfície que melhora a interação entre o pó e o ligante primário [31].

O ligante principal ou primário deve ser escolhido com cuidado para se obter no final do processo peças livres de vazios, tensões e que apresentem densidade uniforme [26, 31]. A seleção dos auxiliares de moldagem, por sua vez, deve levar em conta os seguintes fatores:

- Ligantes higroscópicos ou voláteis (na temperatura de moldagem) devem ser descartados, pois criam defeitos nas peças durante a extração de ligantes;
- Ligantes que migram excessivamente durante a moldagem devem ser desconsiderados, pois podem causar esfoliamento, delaminação e colapso das peças;
- Ligantes com baixo ponto de fusão podem ser vantajosos durante a moldagem, porque tem menor resistência ao fluxo. No entanto, o baixo ponto de fusão pode criar problemas no estágio de remoção do ligante, por promover distorções nas peças;
- O ligante deve ter um ponto de amolecimento acima da temperatura de transição vítrea (T_g). A alta viscosidade é essencial para dispersar o pó e produzir fricção e cisalhamento necessários à homogeneização. A alta viscosidade também é essencial para produzir pressão axial durante a moldagem, mas não pode dificultar o fluxo no canal do molde;
- A dependência da tensão de escoamento com o tempo também é importante. O tempo de cura, para termorrígidos, e o tempo de endurecimento, para termoplásticos, deve

ser longo o suficiente para misturar, deaerar e também permitir que aparas e sobras de material possam ser reutilizadas;

- O ligante não deve induzir deformações anisotrópicas nas partes moldadas (contração ou expansão, excessivas). A suspensão deve solidificar há uma temperatura na qual a peça possa ser removida sem danos;

A remoção dos ligantes também é um fator relevante na escolha da composição do veículo orgânico [31]. De um modo geral, pode-se estabelecer que um ligante adequado é aquele que:

- Apresenta boas propriedades de fluxo;
- Apresenta estabilidade sob condições de processamento e moldagem;
- Apresenta compatibilidade com os outros componentes da suspensão;
- Promove resistência às partes moldadas após a sua extração;
- Apresenta um teor mínimo de resíduos após a sua remoção;
- Apresenta vida útil relativamente longa e baixo custo.

Exemplos de ligantes que podem ser usados na moldagem por injeção incluem termoplásticos e termofixos, ceras, parafinas, compostos orgânicos solúveis em água, entre outros. O principal objetivo da adição de diferentes componentes na suspensão é melhorar a fluidez durante a injeção e facilitar a remoção destes componentes na extração de ligantes. O primeiro material a ser removido (menor ponto de fusão) abre canais por toda a peça, que serão, posteriormente, utilizados pelos outros componentes, à medida que a temperatura aumenta, para evaporar, durante o processo de extração de ligantes [26, 31].

O estágio mais importante na preparação de uma suspensão é a dispersão do pó cerâmico no ligante, o que depende da estabilização das partículas dispersas, para evitar aglomeração e floculação.

Para se obter suspensões dispersas, as forças repulsivas entre as partículas devem exceder as forças atrativas. As forças de repulsão podem se originar basicamente (a) do desenvolvimento de cargas elétricas na partícula, em decorrência da interação de sua superfície com o meio líquido (eletrostático); (b) da adsorção superficial de polímeros (macromoléculas), que dificultam a aproximação das partículas por impedimento de contato (estérico); ou ainda (c) da adsorção específica de moléculas com grupos terminais ionizáveis ou polieletrólitos na superfície das partículas (eletroestérico); no qual os íons provenientes da dissociação desses grupos ionizáveis somam uma barreira eletrostática ao efeito estérico [45].

Todos estes fenômenos alteram a interface partícula/líquido do sistema, como ilustrado na Figura 3.3, promovendo dispersão da suspensão.

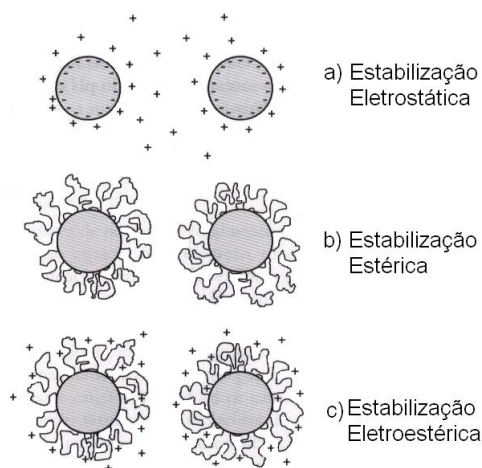
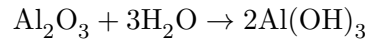


Figura 3.3: Modelos de estabilização de suspensões: a) através de cargas na superfície das partículas, b) pela adsorção de macromoléculas e c) pela adsorção de moléculas ionizadas ou polieletrólitos. Adaptado da referência [42].

Na superfície de partículas sólidas cristalinas, os planos cristalográficos de átomos estão normalmente expostos e há um grande número de ligações atômicas incompletas, também chamadas de ligações insaturadas, nas superfícies e nas arestas e vértices das partículas cristalinas. Devido à presença destas insaturações, quando partículas de óxidos entram em contato com água ou moléculas que apresentam grupos terminais polarizáveis, podem sofrer hidratação

superficial (hidroxilação no caso da água)[45].



Os agentes responsáveis pela estabilização estérica, (Figura 3.3.b), das partículas são conhecidos como dispersantes e são usados em suspensões que contêm polímeros ou ceras, como ligante primário, e pó cerâmico como matriz.

São utilizados principalmente ácidos graxos saturados e insaturados. Para óxidos cerâmicos como a alumina, a afinidade de adsorção é dependente do tipo de ácido graxo utilizado [31].

Na moldagem convencional (alta pressão), os polímeros que são normalmente utilizados como ligantes principais são: o polietileno (PE), o polipropileno (PP) e o poliestireno (PS).

Estes polímeros são adicionados para formar uma matriz ligante (espinha dorsal), necessária à injeção e capaz de conferir resistência mecânica à peça moldada. Na moldagem por injeção em baixa pressão, um material muito usado na composição ligante é a cera. Frente a um polímero, que é uma simples repetição de uma unidade (monômero), algumas ceras são formadas por ésteres com origem em álcoois e ácidos graxos de cadeias curtas (comparadas aos polímeros).

Polímeros com alto peso molecular têm cadeias longas com orientação preferencial que podem alterar consideravelmente as propriedades do ligante, tornando-o altamente viscoso. A preferência por ceras que possuem cadeias mais curtas torna o sistema isotrópico. As ceras são ideais pelo pequeno tamanho molecular, características termoplásticas e baixa viscosidade da suspensão [26].

As propriedades mecânicas das ceras estão diretamente relacionadas com as ligações secundárias entre as moléculas. O aquecimento rompe estas ligações, e em alta temperatura, a suspensão apresenta baixa viscosidade. No entanto, tensões internas podem ser retidas na cera durante o resfriamento, elas são aliviadas pelo rearranjo molecular durante o aquecimento, o que pode provocar distorções nas peças moldadas.

Cera de parafina e cera microcristalina são alcanos parafínicos (C_nH_{2n+2}) derivados do petróleo e são empregadas na formulação de ligantes para moldagem por injeção em baixa

pressão. São conhecidos como hidrocarbonetos de cadeia reta devido aos átomos de carbono, que em sua estrutura, são ligados em sequência, sem ramificações ou cadeias laterais. Os vários tipos de parafinas possuem pontos de fusão diferentes e possuem de 20 a 36 carbonos em suas cadeias.

As ceras, em geral, atuam como polímeros de cadeias curtas. Tem baixa temperatura de fusão, boa molhabilidade, baixa viscosidade e decompõe com menores mudanças de volume em menores temperaturas que os polímeros. O baixo peso molecular da cera lhe proporciona alta volatilidade, o que auxilia na etapa de extração de ligantes [26].

Ligantes com grupos polares tendem a ser solúveis em líquidos polares e ligantes com grupos apolares são solúveis em solventes orgânicos. Ceras polares interagem mais fortemente com pós de óxidos cerâmicos do que as não-polares, devido aos grupos OH^- (hidroxila) presentes na superfície do pó.

No caso específico da alumina, a adição de ácido oleico ($\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$) ou ácido esteárico ($\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$) reduz a viscosidade e aumenta a interação do ligante primário com o pó [48].

A modificação superficial da alumina pela adsorção de moléculas de ácido oleico ocorre pela interação com os grupos hidroxila. Uma proporção adequada resulta na formação de uma camada monomolecular na superfície da alumina, promovendo melhoria na interação com a parafina.

O ácido esteárico, cuja temperatura de fusão é de 73°C , reduz o ângulo de contato entre as partículas pela diminuição da energia superficial na interface ligante-pó. Sua adição facilita a homogeneização do pó com o ligante primário. O ácido esteárico também atua como lubrificante da parede do molde [26].

A cera de carnaúba é utilizada devido à sua dureza e baixa temperatura de fusão que varia entre $80\text{-}87^\circ\text{C}$, além de atuar como lubrificante entre as partículas do pó cerâmico e destas com o molde [31].

Capítulo 4

Materiais e Métodos

4.1 Preparação da Suspensão Cerâmica

A suspensão preparada e utilizada para o processo de injeção em baixa pressão foi desenvolvida e otimizada por J. E. Zorzi. R. Andreola utilizou a mesma suspensão em seu trabalho de mestrado para confecção de molas cerâmicas [20, 28]. Os principais componentes orgânicos utilizados neste trabalho estão relacionados com suas características descritas na Tabela 4.1. Esta suspensão apresenta uma proporção de ligantes suficiente para auxiliar o processo de injeção sem dificultar o fluxo. É a menor proporção possível, de modo a evitar problemas como distorções e formação de bolhas na extração de ligantes e surgimento de trincas na etapa de pré-sinterização.

Tabela 4.1: Constituintes orgânicos utilizados na composição da suspensão para moldagem por injeção em baixa pressão [20,28].

Material	Cod./Fornecedor	%Peso	%Volume	PF °C
Parafina	120/125 Petrobras	75	33,75	49-52
Cera Polietileno	Ipiranga-BR	10	4,50	80-90
Cera Carnaúba	Farmaquímica	10	4,50	80-87
Ác. Oleico	Synth-BR	3	1,35	16
Ác. Esteárico	Synth-BR	2	0,90	73

O pó cerâmico utilizado na preparação da suspensão cerâmica foi a alumina A-1000 SG calcinada (Almatis, Inc., Leetsdale, PA). Foi utilizada como recebida e de acordo com os dados do fabricante, a área superficial do pó é $9 \text{ m}^2/\text{g}$, com 99,8% de pureza (0,04% MgO, 0,03% SiO₂, 0,02% Fe₂O₃, 0,07% Na₂O, e 0,02% CaO) e tamanho médio de partícula de $0,4 \text{ }\mu\text{m}$.

Os ligantes utilizados são a base de ceras, parafina e em menor proporção modificadores de superfície a base de ácidos graxos. Os componentes da suspensão e suas proporções estão descritos na Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Proporções dos materiais empregados na preparação da suspensão cerâmica para moldagem por injeção em baixa pressão [20].

Material	%peso	%volume
Alumina	86	55
Parafina	10,5	33,75
Cera de Carnaúba	1,4	4,5
Cera de Polietileno	1,4	4,5
Ácido Oleico	0,42	1,35
Ácido Esteárico	0,28	0,9
Total	100	100

Para obtermos alta fluidez, com alta fração em volume de sólidos, é necessário promover a estabilização das partículas cerâmicas finamente dispersas na composição de ligantes. A combinação de diferentes componentes na formulação do ligante proporciona propriedades reológicas adequadas ao processo de injeção em baixa pressão e produz uma distribuição de perda de massa em um intervalo mais amplo de temperatura durante a extração de ligantes.

O processo de homogeneização do pó cerâmico com os ligantes foi conduzido em uma injetora de baixa pressão semi-automática, marca Peltzman modelo MIGL-33, por um tempo superior a vinte horas [6, 20]. Primeiramente os ligantes foram pesados, adicionados ao tanque da injetora pré-aquecido a 90°C , fundidos e após a fusão a agitação foi ligada a uma velocidade de 50 rpm. O pó de alumina peneirado, para eliminar aglomerados grosseiros, previamente pesado e seco em estufa à 120°C por 24 horas, foi adicionado em pequenas porções até sua totalidade. A partir deste momento iniciou-se a contagem do tempo de agitação total da

suspensão que deve ser de no mínimo 20 horas. A agitação passou então a ser feita com velocidade de 100 rpm e em tempo alternado de 30 em 30 minutos a suspensão era submetida a vácuo. Este procedimento foi aplicado a todos os lotes preparados para injeção.

Após a etapa de homogeneização algumas amostras em forma de pastilhas foram retiradas e sua densidade medida pelo método de Arquimedes, como forma de controle qualitativo da suspensão.

4.2 Molde de Injeção

O molde pode ser caracterizado como um componente crítico no processo de produção de peças cerâmicas por moldagem por injeção, tanto em alta quanto em baixa pressão, em especial quando se produz peças com geometrias complexas.

Devido à utilização de pressões não muito elevadas, pode-se empregar diferentes materiais na confecção de moldes, já que a resistência mecânica não necessita ser elevada.

Moldes para injeção podem ser produzidos por fundição, usinagem ou eletroerosão. As características que devem estar em evidência no desenvolvimento e produção de um molde são a precisão dimensional, a complexidade e o acabamento superficial, que posteriormente irão se refletir na qualidade das peças conformadas.

Neste trabalho foi utilizado um molde de latão, que foi desenvolvido por I. Krindges e utilizado por R. Andreola em seu trabalho de mestrado. Este molde é revestido com um filme fino de PTFE (politetrafluoretileno), para reduzir a aderência superficial [42].

O molde é multipartido, possuindo um cilindro central dividido em cinco partes e o envoltório externo dividido em quatro partes, presas por parafusos como ilustrado na Figura 4.1.

Devido ao efeito abrasivo da suspensão cerâmica, um novo revestimento de PTFE se fez necessário no decorrer deste trabalho, que foi realizado pela empresa CND Revestimentos*.

*Endereço: Rua Antoninho Darcy Campagnollo 81 - B. Floresta - Caxias do Sul - RS - Brasil - 95012-230 (54) 3225-2533,(website: <http://www.multiflon.ind.br/>)

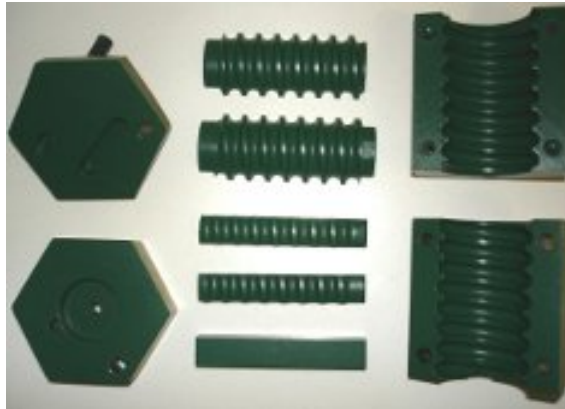


Figura 4.1: Molde de latão multipartido e revestido com filme de PTFE [42].

Existe também a necessidade de lubrificação do molde com silicone líquido antes do processo de injeção, para facilitar o fluxo do material no interior do molde e reduzir ancoramentos e formação de trincas e tensões.

A definição dos parâmetros de injeção foi feita através de testes variando a temperatura, tempo de injeção e pressão de injeção.

Após encontrar os parâmetros ótimos de injeção os lotes de peças foram então injetados a uma pressão de 0,5 MPa aplicada por 12 segundos. A temperatura da suspensão permaneceu fixa em 90°C. A temperatura do molde foi ajustada para se obter um preenchimento homogêneo com o mínimo de defeitos superficiais possível e foi estabelecida em $50,0 \pm 0,5^\circ\text{C}$ e controlada através de um sistema com cinta de aquecimento, uma fonte de tensão variável e um controlador digital Novus[†] de 110 V.

Como o molde é dividido em várias partes, a junção destas gera rebarbas nas peças injetadas. Estas rebarbas devem ser removidas antes da sinterização final das peças, reduzindo assim a necessidade de acabamentos superficiais após a sinterização.

[†]Novus Produtos Eletrônicos LTDA, Rua Álvaro Chaves, 149 CEP 90220-040 - Porto Alegre - RS - Brasil
Fone: 55 51 3323-3600 / Fax: 55 51 3323-3644, (<http://www.novus.com.br/site/default.asp>)

4.3 Extração de Ligantes

Todas as molas cerâmicas produzidas para este trabalho apresentam uma seção transversal a verde, de aproximadamente 5 mm. A extração de ligantes foi conduzida pelo método *wicking* para evitar a deformação geométrica das molas [47] que foi o método utilizado com sucesso por R. Andreola [20].

A extração do ligante (*debinding*) por aquecimento é realizada ao ar (sem controle de atmosfera), em um recipiente contendo um leito de alumina (A-1000 SG), em que as peças ficam totalmente encobertas (*wicking*). 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. Em um recipiente de alumínio contendo um leito de alumina A-1000 SG, as peças foram depositadas e permaneceram totalmente encobertas pelo leito conforme a Figura 4.2.



Figura 4.2: Molas acondicionadas em leito de alumina A-1000 SG para remoção de ligantes por *wicking*.

Da análise da literatura e com base em trabalhos anteriores, definiu-se as rampas de aquecimento para extração dos ligantes (Figura 4.3) e a temperatura máxima não ultrapassou 250°C

devido à composição de ligantes ser a base de ceras e parafina com baixos pontos de fusão [26, 47].

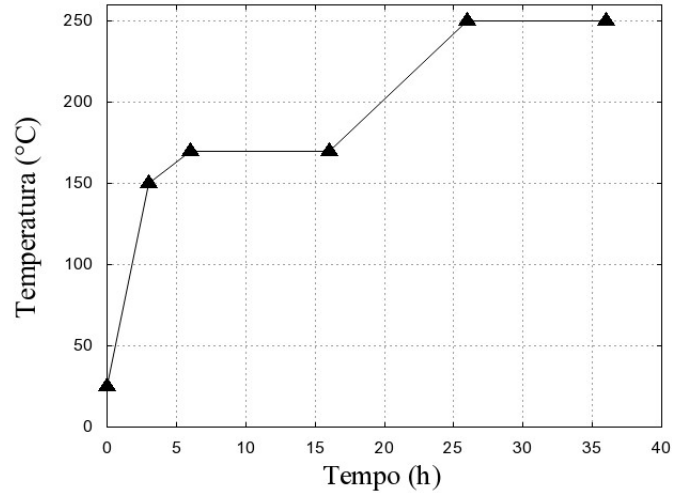


Figura 4.3: Rampa de aquecimento para extração de ligantes por *wicking* [20, 28].

A degradação térmica dos ligantes procede neste ambiente até uma temperatura máxima de 250°C, por aproximadamente 35 horas, com controle de uma rampa de aquecimento, em um forno elétrico Sanchis. A definição das rampas de aquecimento teve por base trabalhos realizados anteriormente [6, 7, 47]. Este processo lento é necessário porque conforme a temperatura aumenta, aumenta também a taxa de extração de ligantes por evaporação na superfície, e quando o nível de saturação atinge um valor suficientemente reduzido, o ligante remanescente na mistura dirige-se para a superfície onde evapora através dos poros abertos sem provocar defeitos nas peças.

4.4 Pré-Sinterização e Sinterização

O processo de pré-sinterização é a etapa posterior à extração de ligantes e visa dar resistência mínima as peças cerâmicas, para serem manuseadas e receberem acabamento por lixamento, antes da etapa final a sinterização. Este procedimento é utilizado para minimizar

defeitos superficiais e reduzir a probabilidade de falha das peças. As molas são acondicionadas em um forno Sanchis, modelo BTT. O procedimento de pré-sinterização promove a degradação térmica do ligante remanescente nas peças. Dá-se o início da união dos grãos pela formação do pescoço permitindo, após esta etapa, o manuseio das molas. O acabamento é realizado por lixamento e elimina rebarbas e defeitos originados na superfície das peças durante a moldagem.

Defeitos pré-existentes no molde são reproduzidos na peça cerâmica moldada e excesso de desmoldante também origina falhas e pequenas bolhas superficiais que podem ser parcialmente removidas por lixamento devido a complexidade da geometria.

O tratamento superficial foi feito utilizando-se uma lixa de granulometria mais grosseira (P400) para remover as rebarbas e falhas mais evidentes, e após, uma lixa de granulometria mais fina para dar acabamento as peças (P1000) e produzir uma superfície mais homogênea.

A temperatura utilizada nesta etapa é de 1000°C, temperatura necessária para o coalescimento dos grãos e formação do pescoço. O processo de sinterização é a etapa final do processamento das molas cerâmicas e consiste no aquecimento em altas temperaturas que neste trabalho variaram de 1550°C até 1650°C, com uma taxa de aquecimento de 1°C/min. A sinterização segue nestas temperaturas, por mais de duas horas. As molas são apoiadas em uma mobília, que consiste de suportes e cilindros de alumina, construídos durante este trabalho especialmente para esta etapa do processo, através da técnica de colagem de barbotina, descrita anteriormente. Os suportes de alumina tem a finalidade de evitar distorções das molas durante a sinterização, este aparato está ilustrado na Figura 4.4. Tanto as molas como os suportes são apoiados sobre superfícies refratárias e cobertos com uma fina camada de pó de alumina A-1 (Alcoa), em um forno Lindberg Blue M, modelo BF-51634 PCOMC. Nenhum tratamento superficial, como polimento, foi feito nas peças após a sinterização.

A densidade das molas cerâmicas de alumina foi determinada através do método de Arquimedes, com uma balança analítica marca Bioprecisa, modelo FA 2104 N, com resolução de 0,1 mg. A altura da mola (H), o diâmetro do fio (d) e os diâmetros interno (Di) e externo (De) foram medidos com um paquímetro da marca Mitutoyo, modelo Digimatic, com resolução de

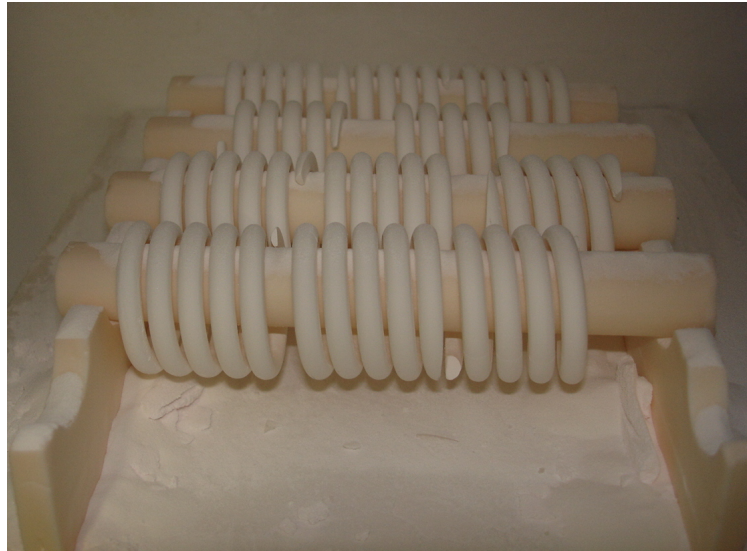


Figura 4.4: Molas cerâmicas apoiadas em suporte cerâmico no interior do forno para etapa de sinterização.

0,01 mm.

4.5 Medidas da Força Máxima de Ruptura

O método utilizado para avaliar o comportamento mecânico das molas foi o ensaio de resistência à fratura, em que uma força é aplicada de forma axial à mola. Como as cerâmicas são materiais frágeis, quando a força aplicada atinge o limite da resistência da mola, esta se rompe, sem deformação plástica.

Defeitos superficiais são críticos, pois reduzem enormemente a resistência das molas. Nos ensaios de compressão de cerâmicas temos uma grande distribuição de resultados o que torna trabalhosa a análise dos resultados.

Andreola [20], Nohut [40], Sato [8] e Wright [41] observaram que conforme aumenta-se o número de espiras ativas de uma mola cerâmica, ocorre redução de sua resistência mecânica, devido ao aumento da probabilidade de existência de defeitos críticos.

Para o ensaio de resistência à ruptura foi utilizada uma máquina universal de ensaios modelo

Emic DL 3000, com célula de carga de 200 N. As molas cerâmicas foram apoiadas conforme a Figura 4.5. A mola com as extremidades paralelas é colocada sobre uma base de apoio metálica de aço endurecido. A célula de carga está posicionada no braço móvel da máquina de ensaios (parte superior), onde está rosqueado um parafuso que serve como apoio para aplicação da força no sentido axial ao eixo da mola. A força foi aplicada com uma velocidade de avanço de



Figura 4.5: Mola apoiada nas extremidades para ensaio de compressão.

0,2 mm/min, de acordo com a norma ASTM C 1161 02c [49], até a ruptura da mola, para se obter a força máxima de ruptura de cada mola (em Newtons) e o deslocamento máximo de cada mola (em milímetros).

4.6 Medidas da Constante de Mola

A constante de mola K foi obtida através de dois métodos distintos: o primeiro através dos resultados de máxima força de ruptura $F(N)$ e deslocamento da mola (mm). Este resultados foram dispostos em um gráfico Força Aplicada *versus* Deslocamento, e através de um ajuste linear obteve-se a constante de mola em (N/mm) conforme Figura 4.6.

O segundo método de obtenção da constante de mola, foi através do ensaio de medida da frequência natural de vibração da mola. Para obter a frequência natural de vibração das molas cerâmicas a temperatura ambiente, um dispositivo simples foi montado conforme a Figura 4.7.

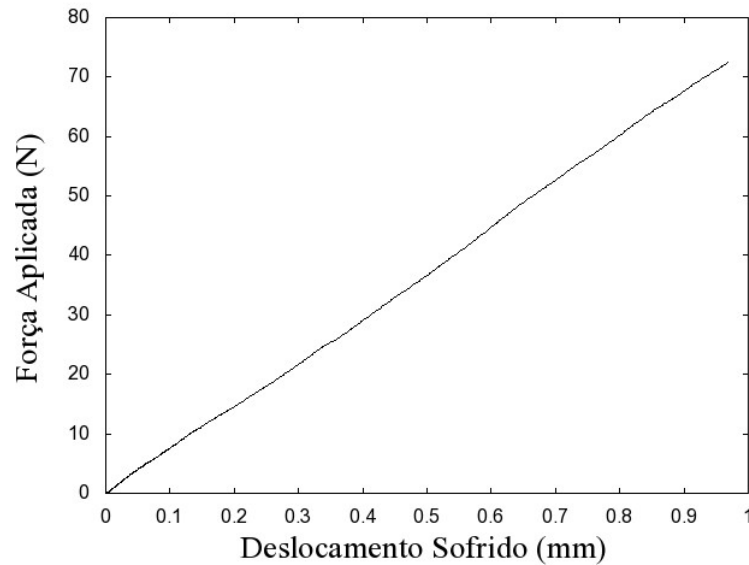


Figura 4.6: Resultado típico de um ensaio de compressão axial evidenciando comportamento linear da força aplicada *versus* deslocamento sofrido pela mola.

A Figura 4.8 apresenta um dispositivo semelhante para medidas em alta temperatura.

Utilizando o software gratuito *Visual Analyser 2011* (<http://www.sillanumsoft.org>) para adquirir os dados; o experimento foi conduzido da seguinte maneira: a mola ficou suspensa por um fio de cobre com espessura de 0,06 mm, podendo oscilar livremente e com um bastão de vidro de 20 cm de comprimento, se percutiu a mola.

A batida produz uma onda sonora, que é captada por um microfone posicionado próximo à mola e gera um sinal de frequência, que é decodificado pelo software, gerando picos de frequência em função da intensidade percentual, conforme ilustrado na Figura 4.8. De acordo com L. D. Landau, a frequência natural de vibração está associada ao modo longitudinal de propagação da onda sonora no meio material [50]. O sinal mais intenso visto no gráfico gerado pelo *Visual Analyser*, (Figura 4.9), corresponde a frequência natural de vibração no modo de propagação longitudinal da onda sonora. Uma mola típica de alumina com frequência natural de vibração de 1225 Hz, com quatro espiras ativas e massa aproximada de 15 g apresenta uma constante de mola de aproximadamente 90 N/mm. O valor de K foi calculado utilizando a

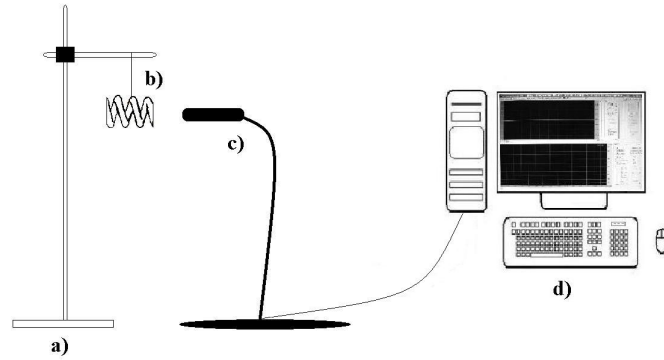


Figura 4.7: Esquema de dispositivo utilizado para medida da frequência de vibração longitudinal das molas cerâmicas a 25°C, a) suporte, b) mola suspensa por fio de cobre, c) microfone e d) sistema para aquisição de dados.

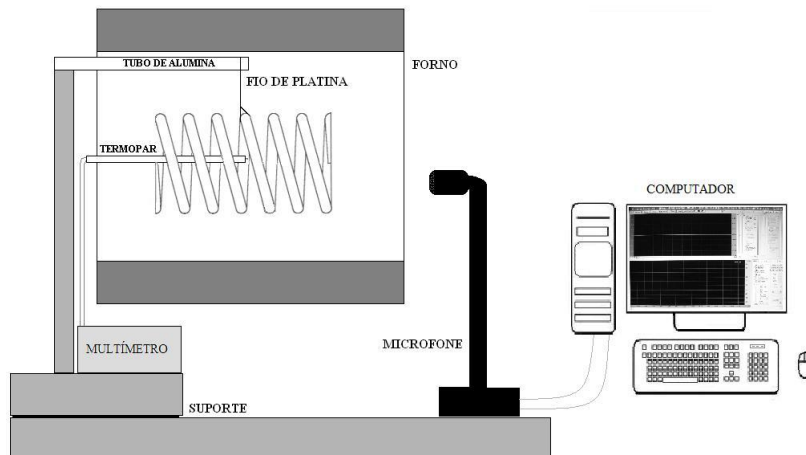


Figura 4.8: Esquema de dispositivo utilizado para medida frequência de vibração de molas de alumina em alta temperatura.

equação 2.16.

O ensaio utilizando a técnica de impulso para a determinação da constante das molas cerâmicas, é mais adequado que as técnicas de ressonância, cuja aplicação em altas temperaturas é limitada devido ao amortecimento das vibrações pela dissipação da energia na peça [51]. A mesma consideração se aplica à técnica empregada na determinação dos módulos elásticos de cerâmicas avançadas, tal como consta na norma ASTM C 1259-08 [52]. Este sistema permite medir a frequência natural de vibração das molas, podendo desta forma, obter a constante da mola através de um ensaio não destrutivo.

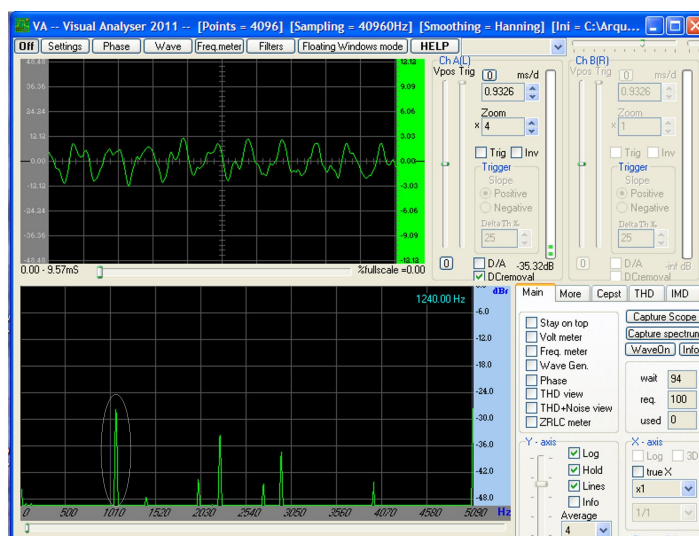


Figura 4.9: Tela capturada do programa *Visual Analyser 2011*, durante um experimento com uma mola de alumina a temperatura ambiente. O painel superior exibe o sinal sonoro captado pela microfone e a tela inferior exibe a transformada de Fourier do sinal captado em tempo real.

4.7 Análise Estatística dos Dados

4.7.1 Distribuição de Weibull

Existem duas formas de distribuição de Weibull usadas para descrever dados de resistência dos materiais, com dois ou três parâmetros de distribuição [53]. Com dois parâmetros de

distribuição a equação é dada por

$$P_f(\sigma) = 1 - \exp \left[- \left(\frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^m \right] \quad (4.1)$$

onde m é o módulo de Weibull, o qual é a medida inversa da distribuição de largura. Isto é, um alto valor de m corresponde a uma distribuição estreita (pequena dispersão). O parâmetro σ_0 é uma medida de centralidade, isto é, o centro da distribuição [40]. De fato, σ_0 corresponde a 63% de probabilidade de que a falha ocorra em um valor abaixo de σ_0 . P_f é a probabilidade de falha e σ é a tensão calculada [53, 54].

4.7.2 Teoria do Elo mais Fraco

Esta linha de argumento tem origem na teoria de Weibull e mostra que a probabilidade de falha de uma amostra depende exponencialmente do volume da amostra e da função de risco $\varphi(\sigma)$ que caracteriza a dependência da tensão da probabilidade de falha cumulativa por unidade de volume até o limite de pequeno volume [53]. Ele claramente deve aumentar monotonicamente em função de σ . Então Weibull assume a forma:

$$\varphi(\sigma) = \left(\frac{\sigma}{\hat{\sigma}_0} \right)^m \quad (4.2)$$

Então a probabilidade de falha P_f torna-se

$$P_f = 1 - \exp \left[-V \left(\frac{\sigma}{\hat{\sigma}_0} \right)^m \right] \quad (4.3)$$

A equação 4.3 é a distribuição de Weibull para dois parâmetros, ou seja, a equação 4.1 com o parâmetro de escala. A estimativa do parâmetro de escala em função do volume $\hat{\sigma}_0$, se relaciona com σ_0 através da equação

$$\sigma_0 = \hat{\sigma}_0 V^{-1/m} \quad (4.4)$$

onde o parâmetro $\hat{\sigma}_0$ é fundamental, uma vez que não depende do tamanho da amostra, mas apenas de seu volume (V) [53].

4.7.3 Adaptação para o Ensaio de Flexão

Para a maioria dos ensaios de flexão, onde a tensão aumenta com o aumento do carregamento, a forma do campo de tensão não varia. Sob estas condições, a tensão máxima em toda a amostra, σ_{max} , pode ser expressa por:

$$\sigma(\mathbf{r}) = \sigma_{max}g(\mathbf{r}) \quad (4.5)$$

onde $g(\mathbf{r})$ é uma função de posição.

Após algumas substituições, tem-se que o fator de carregamento k é dado por

$$k \equiv \frac{1}{V} \int_V \left(\frac{\sigma(\mathbf{r})}{\sigma_{max}} \right)^m dV \quad (4.6)$$

E a equação de Weibull pode ser simplificada para

$$P_f = 1 - \exp \left[-kV \left(\frac{\sigma_{max}}{\hat{\sigma}_0} \right)^m \right] \quad (4.7)$$

onde k é adimensional. O módulo kV refere-se ao volume efetivo (V_E), que pode ser interpretado como o volume de uma amostra, equivalente a uma amostra do ensaio de tração [54].

4.8 Método da Máxima Verossimilhança

O parâmetro de Weibull pode ser estimado pelo método da máxima verossimilhança. Este método requer a resolução de equações não lineares por uma série de iterações. É um método intuitivo e é desenvolvido especificamente para estimativa de parâmetros de probabilidade de distribuição [53]. Este método é descrito e utilizado pela norma ASTM c1239-09.

Considerando n medidas de tensão com resultados $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, \dots, \sigma_n$. Se a probabilidade de obtenção de um dado valor de resistência σ_i é p_i , então a probabilidade de obtenção de um conjunto de medidas, P , é dado por

$$P = \prod_{i=1}^n p_i \quad (4.8)$$

onde p_i é dependente dos parâmetros de distribuição m e de σ_0 .

O método da máxima verossimilhança envolve encontrar os valores de m e σ_0 que maximizem P [53].

A máxima verossimilhança de m é estatisticamente tendenciosa. Se o experimento for reproduzido muitas vezes para gerar uma distribuição de valores de m , esta distribuição não será centrada nos valores verdadeiros [53, 54].

Thomas e colaboradores (1969) utilizaram o método de Monte Carlo para caracterizar a tendência e calcular valores imparciais que dependem apenas de m . Eles também proveram fatores tabulados de onde é possível calcular o nível de confiança para os valores estimados de m e σ_0 [53]. A norma ASTM c1239-09 é a fonte recomendada para estes fatores uma vez que inclui valores corrigidos [54].

Aplicando o método da estimativa de m pela máxima verossimilhança obtém-se um intervalo com 95% de confiança [53].

Quando compara-se este método com os resultados obtidos pela regressão linear percebe-se que na regressão linear é necessário um maior número de medidas em relação ao método da máxima verossimilhança, para obter o parâmetro de Weibull com maior precisão. Um exemplo de sucesso deste método é quando tem-se um grupo de medidas obtidas por diferentes técnicas e/ou usa-se amostras com diferentes tamanhos. Então σ_0 é diferente para cada técnica de medição e cada tamanho de amostra e a aproximação é inadequada [53]. Neste caso a forma mais geral da distribuição de Weibull é dada pela equação (4.7).

Se σ_{max} é interpretado com a iésima resistência de σ_i , então

$$Pf(\sigma_i) = 1 - exp \left[-k_i V_i \left(\frac{\sigma_i}{\hat{\sigma}_0} \right)^m \right] \quad (4.9)$$

e

$$p(\sigma_i) = m k_i V_i \frac{\sigma_i^{m-1}}{\hat{\sigma}_0} exp \left[-k_i V_i \left(\frac{\sigma_i}{\hat{\sigma}_0} \right)^m \right] \quad (4.10)$$

onde k_i e V_i são o fator de carregamento e o volume da amostra para i medidas, respectivamente [53]. A estimativa da máxima probabilidade de \hat{m} é dada por:

$$\frac{n}{\hat{m}} + \sum_{i=1}^n \frac{1}{k_i} \frac{dk_i}{dm} + \sum_{i=1}^n \ln \sigma_i - n \frac{\sum_{i=1}^n \left[k_i V_i \sigma_i^{\hat{m}} \ln \sigma_i + V_i \sigma_i^{\hat{m}} \left(\frac{dk_i}{dm} \right) \right]}{\sum_{i=1}^n V_i K_i \sigma_i^{\hat{m}}} = 0 \quad (4.11)$$

e então, resolvendo para m , onde k_i e V_i são o fator de carregamento e o volume da amostra, respectivamente, e σ_i é a carga máxima na amostra. A estimativa de σ_0 , dada por $\hat{\sigma}_\theta$, pelo método da máxima verossimilhança é calculado por

$$\hat{\sigma}_0^{\hat{m}} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n k_i V_i \sigma_i^{\hat{m}} \quad (4.12)$$

A norma ASTM c1239 - 07 fornece valores tabelados para o cálculo do intervalo de confiança para a estimativa de m e σ_0 , a estimativa da resistência característica de Weibull, que está relacionada com $\hat{\sigma}_\theta$ através da equação

$$\sigma_\theta^{\hat{m}} = \frac{1}{kV} \sigma_0^{\hat{m}} \quad (4.13)$$

Uma equação para calcular o volume efetivo das molas kV foi sugerida por S. Sato e colaboradores [8]. Esta teoria é usada para calcular a tensão, τ , que em nosso caso pode ser expressa pela equação 4.13, onde σ_i corresponde à máxima tensão de cisalhamento na mola. Na Figura 4.10 está ilustrado sistema de coordenadas geométricas com origem no centro do fio da mola, utilizadas para o desenvolvimento das equações de tensão de cisalhamento geradas

na mola.

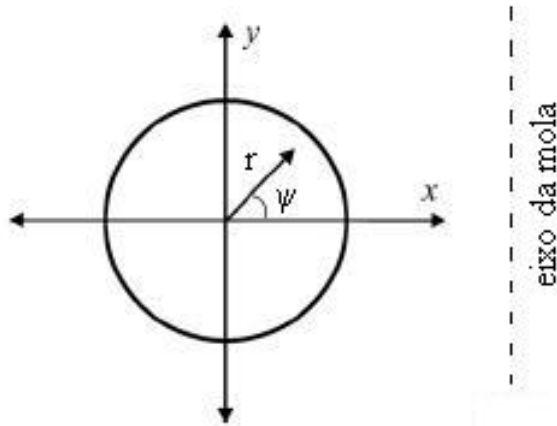


Figura 4.10: Coordenadas com origem no centro do fio. Adaptado da referência [8].

Segundo S. Nohut, nas molas há uma tensão de cisalhamento atuando na seção de entrecruzamento do fio (d) que pode ser uma tensão cisalhante de natureza torcional ou uma tensão cisalhante de natureza transversal [40] conforme a Figura 4.11. A tensão de cisalhamento transversal é constante em toda seção do fio da mola e pode ser expressa por

$$\tau_d = \frac{4F}{\pi d^2} = \frac{1}{2C} = \tau_{max} \quad (4.14)$$

onde $C = D/d$. No nosso caso o cisalhamento transversal é aproximadamente $\tau_{max}/10$ e pode ser desprezado.

De acordo com S. Sato e colaboradores a curvatura das molas helicoidais deve ser levada em consideração e a componente da tensão de cisalhamento pelo momento torsional paralelo ao eixo central da mola τ_{a1} e sua componente vertical τ_{b1} , enquanto que as componentes correspondentes a tensão de cisalhamento direto promovida pelo carregamento P , τ_{a2} e τ_{b2} podem ser estimadas por [8]

$$\tau_{a1} = \frac{32PR^2(x - \epsilon)}{\pi d^4(R - x)} \quad (4.15)$$

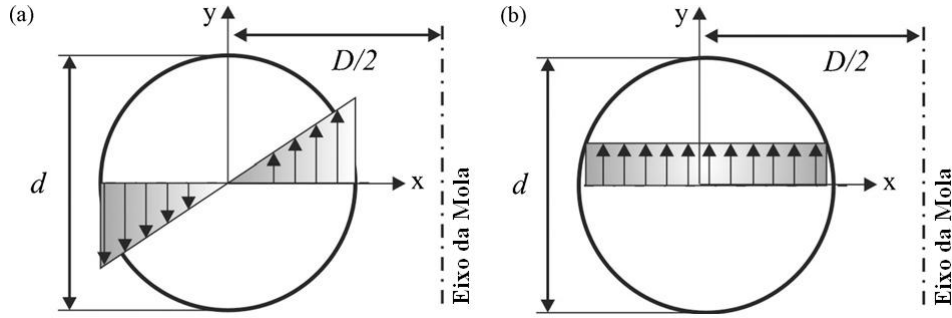


Figura 4.11: Modos de cisalhamento atuando no fio da mola: a) tensão de cisalhamento torsional e b) tensão de cisalhamento transversal (direto). Adaptado da referência [40].

$$\tau_{b1} = \frac{-32PR^2y}{\pi d^4(R-x)} \quad (4.16)$$

$$\tau_{a2} = \frac{16P}{3\pi d^2} \left\{ 1 - \left(\frac{2y}{d} \right)^2 \right\} \ddagger \quad (4.17)$$

$$\tau_{b2} = \frac{-64xyP}{3\pi d^4} \quad (4.18)$$

$$\tau = \sqrt{(\tau_{a1} + \tau_{b1})^2 + (\tau_{a2} + \tau_{b2})^2} \quad (4.19)$$

Se $\tau^2(r, \psi, l)$, onde l é a distância, então

$$\begin{aligned} \tau^2 = & \left(-\frac{64Pr^2 \cos\psi \sin\psi}{3d^4\pi} - \frac{32Pr(D/2 - r\cos\psi)^2 \sin\psi}{d^4\pi(D/2 - 2r\cos\psi)} \right)^2 + \\ & \left(\frac{32P(D/2 - r\cos\psi)^2 r\cos\psi - \frac{d^2}{16(D/2 - r\cos\psi)}}{d^4\pi(D/2 - 2r\cos\psi)} + \frac{16P(1 - \frac{4r^2 \sin^2\psi}{d^2})}{3d^2\pi} \right)^2 \end{aligned} \quad (4.20)$$

$$\sigma_{max}^2 = \tau_{max}^2 = \frac{4(d^2 + 19dD - 12D^2)^2 F^2}{9d^6(-2d + D)^2 \pi^2} \quad (4.21)$$

onde F é a força aplicada em Newtons.[§] No limite em que D/d é muito maior que 1, a expressão

[‡]A equação 4.17 aparece no artigo de S. Sato e colaboradores com um erro.

[§]Barbieri R. A., Zorzi J. E., Perottoni C. A., "Influence of sintering temperature on mechanical properties of alumina springs". Submetido para publicação no Int. J. Ceram. App. Tech. em 2011.

4.21 pode ser simplificada para [8, 40]

$$\sigma_{max} = \tau_{max} = \frac{8FD}{\pi d^3} \quad (4.22)$$

A diferença entre a tensão calculada nas expressões 4.21 e 4.22 é de 12%. Por este motivo a expressão simplificada 4.22 não foi utilizada neste trabalho.

Capítulo 5

Resultados e Discussão

5.1 Suspensão Cerâmica

A proporção de materiais utilizada neste trabalho para preparação da suspensão é a mesma que foi otimizada por J. E. Zorzi [6] e utilizada por R. Andreola [20]. Na Tabela 5.1 são apresentadas as condições otimizadas do processo de preparação da suspensão cerâmica para LPIM.

Tabela 5.1: Parâmetros otimizados de preparação da suspensão cerâmica.

T(°C)	Velocidade(rpm)	Agitação(h)	Vácuo(kPa)	$\rho_v(\text{g/cm}^3)$
90	100	20	25	$2,654 \pm 0,012$

O valor de densidade a verde ρ_v determinado por J. E. Zorzi para a suspensão foi de 2,66 g/cm³ [6]. Os valores de densidade a verde (Tabela 5.5) obtidos para as molas injetadas em baixa pressão apresentaram flutuações, possivelmente pela presença de aglomerados e devido ao fato de o pó cerâmico não ter sido previamente cominuídos.

5.2 Molde de Injeção

O molde utilizado neste trabalho para confecção das molas cerâmicas, foi desenvolvido e utilizado durante trabalho de mestrado de R. Andreola [20].

O desmoldante testado e utilizado na produção de molas cerâmicas foi uma formulação já utilizada na técnica de colagem de barbotina, que é composta por água, detergente e estearato de zinco. As proporções de cada componente estão descritas na Tabela 5.2.

Tabela 5.2: Desmoldante a base de sabão comercial utilizado para colagem de barbotina, [28].

Componente	%Peso
Sabão Comercial	67
Água	28
Estearato de Zinco	5

O desmoldante a base de sabão comercial se mostrou mais eficaz que o óleo de silicone, reduzindo o ancoramento da suspensão em pontos críticos do molde e reduzindo as flutuações de densidade a verde das molas injetadas.

Com um melhor controle da densidade a verde e o ajuste das variáveis tempo, temperatura de injeção e pressão de injeção, foi possível determinar os parâmetros ideais de trabalho, conforme a Tabela 5.3.

Tabela 5.3: Parâmetros otimizados para moldagem por injeção em baixa pressão.

Pressão(MPa)	Temperatura(°C)	Tempo (s)	Problema
0,5	90	10	Vazamentos e bolhas
0,5	80	10	Vazamentos e bolhas
0,5	60	12	Vazamentos
0,5	50	12	Melhor resultado
0,5	40	15	Não preencheu

Os parâmetros otimizados de tempo, temperatura e pressão de injeção, resultaram em peças injetadas com menor número de defeitos, promovendo também melhor preenchimento da cavidade do molde. Porém, ao desmoldar a peça, geralmente ocorria a quebra das extremidades,

(Figura 5.1), devido a defeitos de construção do próprio molde que não puderam ser eliminados. Devido a este problema, após a pré-sinterização, foi necessário realizar um desbaste e lixamento das extremidades das molas.

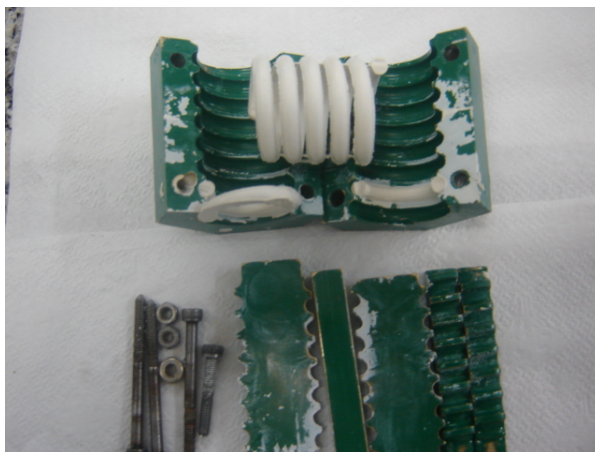


Figura 5.1: Extremidades quebradas de uma mola a verde, durante a extração do interior do molde.

5.3 Extração de Ligantes

Após a injeção das molas é necessário extrair os ligantes orgânicos utilizados na moldagem. Na extração dos ligantes ao ar, a quebra de cadeias longas e a evaporação dos produtos é mais rápida, mas ocorre formação de uma casca dura e possivelmente impermeável à saída dos ligantes, na superfície das peças [6]. A aparência marrom na superfície da mola (Figura 5.2), sugere que o ligante presente nesta região foi submetido a grandes níveis de degradação oxidativa e degradação térmica incompleta, quando comparado ao interior da peça, que em geral é mais claro. Isso ocorre somente na presença de oxigênio, que é o responsável por este efeito [6, 28, 32]. Não se observou a formação de defeitos superficiais, como rachaduras ou trincas de grande proporção durante esta etapa do processo, também não houve perda significativa de peças.



Figura 5.2: Molas com coloração escura, após extração de ligantes, devido a degradação parcial dos componentes orgânicos do ligante.

5.4 Pré-Sinterização e Sinterização

Após o término do ciclo de extração dos ligantes (*debinding*) as molas são removidas com cuidado do leito de pó de alumina A 1000-SG e postas livres no interior do forno para a etapa de pré-sinterização a 1000°C por duas horas, com rampa de aquecimento de oito horas.

Na Figura 5.2 podemos ver as molas escuras após o *debinding*, posicionadas sobre a mobília para a pré-sinterização. A Tabela 5.4 apresenta resultados das dimensões médias das molas obtidas para as três temperaturas de sinterização selecionadas. Pôde-se observar que o valor médio da altura apresenta o maior desvio nas dimensões devido à problemas de distorção durante a sinterização. Pela Figura 5.3 pode-se observar que a altura das molas sinterizadas apresenta a variação mais significativa, demonstrando que a temperatura de sinterização contribui na alteração dimensional das molas cerâmicas. Este efeito é provavelmente devido ao acabamento manual dado às molas, que origina diferentes espessuras das extremidades das espiras das molas.

Isto se reflete em uma distância não uniforme entre as espiras das molas. O diâmetro do fio apresentou uma variação pequena nas três temperaturas de sinterização, o mesmo ocorre com o diâmetro médio D_0 da mola.

Tabela 5.4: Dimensões médias, com desvio da média dos valores, de molas sinterizadas produzidas por LPIM.

Temperatura (°C)	D_0 (mm) *	d (mm) †	H (mm) ‡	n_a §
1550	$23,15 \pm 0,15$	$4,06 \pm 0,01$	$30,56 \pm 0,48$	4
1600	$23,08 \pm 0,05$	$4,02 \pm 0,02$	$29,23 \pm 0,53$	4
1650	$22,91 \pm 0,04$	$4,04 \pm 0,01$	$29,20 \pm 0,42$	4

*Diâmetro médio da mola;

†Diâmetro médio do fio;

‡Altura média da mola;

§Número de espiras ativas constante;

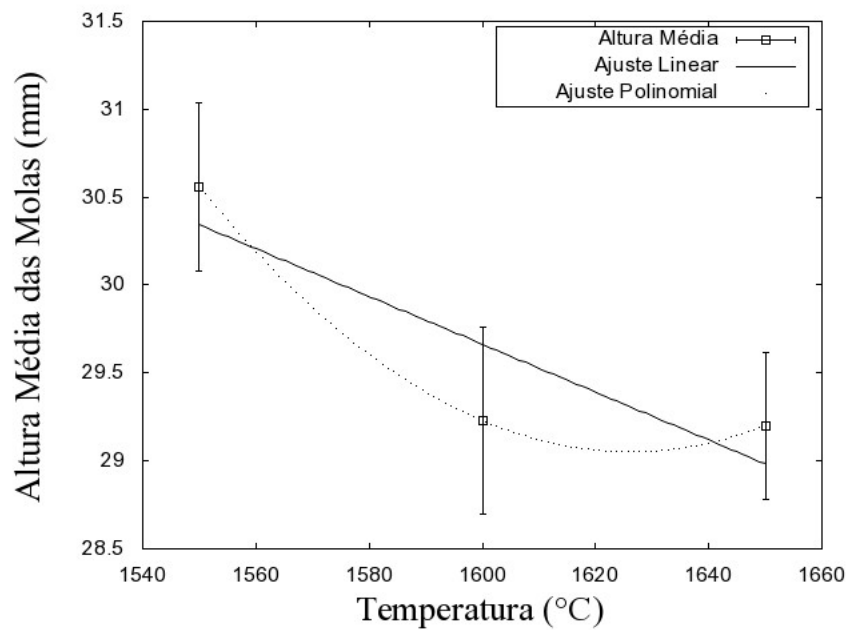
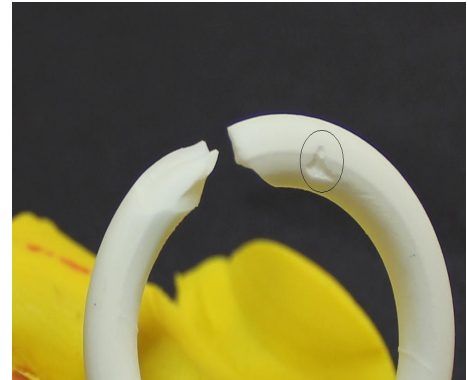


Figura 5.3: Variação da altura média das molas em função da temperatura de sinterização, onde o desvio da média está representado pela incerteza.

A Figura 5.4 ilustra alguns dos principais defeitos originados pelo processamento por moldagem por injeção em baixa pressão. Para contornar os defeitos superficiais de injeção e vazios internos, fez-se ajustes de temperatura do molde e tempo de injeção, mantendo a pressão de injeção constante. Também foi necessário fazer agitação da suspensão e vácuo, em intervalos regulares, após 10 peças injetadas.



a) Vazios internos



b) Defeitos superficiais de injeção

Figura 5.4: Defeitos gerados na injeção de molas cerâmicas.

5.5 Ensaios de Caracterização das Molas Cerâmicas

Os ensaios realizados para os conjuntos de molas cerâmicas visam a caracterização do comportamento mecânico, frente às variáveis de processamento e diferentes temperaturas de sinterização.

Foram realizadas medidas da frequência de vibração das molas cerâmicas; este ensaio é capaz de determinar a constante da mola de forma não destrutiva, alternativo ao ensaio de compressão, e que demonstrou ser bastante eficiente, tanto em temperatura ambiente quanto em altas temperaturas.

O primeiro ensaio realizado nas molas, tanto à verde como sinterizadas, é a medida de densidade.

5.5.1 Densidade a Verde e Sinterizada

A densidade das molas foi medida para os lotes a verde (antes do processamento térmico) e sinterizadas (após o tratamento térmico) como parâmetro de controle qualitativo dos lotes.

Os valores médios das densidades a verde e sinterizada são apresentados na Tabela 5.5, com o seu desvio da média*. Para a densidade sinterizada, podemos observar que conforme aumenta a temperatura de sinterização ocorre o aumento do valor da densidade, que está relacionada diretamente com a redução da porosidade, e este valor aproxima-se da densidade de sinterização teórica que é de 3,984 g/cm³ [24].

Tabela 5.5: Densidade das molas a verde e sinterizadas. Os valores correspondem a média das medidas a temperatura ambiente com desvio da média.

Temperatura (°C)	ρ_v^* (g/cm ³)	ρ_s^\dagger (g/cm ³)	%DT [‡]
1550	2,642±0,002	3,744±0,003	93,97
1600	2,636±0,003	3,849±0,006	96,61
1650	2,640±0,001	3,886±0,005	97,54

* ρ_v = Densidade a verde;

† ρ_s = Densidade sinterizada;

‡%DT = Densidade teórica percentual;

Com os resultados de densidade teórica percentual e com base nos dados da variação do módulo de cisalhamento (G)[†] em função da porosidade, pode-se estimar os valores de G através do ajuste de uma função aos dados experimentais. Na Tabela 5.6 são apresentados os resultados do ajuste das funções linear e polinomial aos dados de porosidade publicados por de D. J. Green [55]. Pode-se constatar que o coeficiente de correlação R^2 não apresenta variação para os dois ajustes. Os valores de G_{linear} e $G_{polinomial}$ foram calculados a partir das expressões da Tabela 5.6 utilizando os valores de porosidade médios apresentados na Tabela 5.7. As incertezas de G_{linear} e $G_{polinomial}$ foram calculadas a partir dos modelos de ajuste dos dados de D. J. Green. Pode-se observar uma variação inferior a 1% entre os dois modelos [36, 55]. São apresentados, também, os resultados da variação do volume médio das molas em função da temperatura de

*Valores completos no apêndice B

†Estes dados são apresentados no gráfico E.1 do apêndice E

Tabela 5.6: Funções de ajuste aos dados experimentais de D. J. Green.

Função	Descrição	Parâmetros
Linear	$y = ax + b$	a = -3,8234 b = 167,5087 $R^2 = 0,9952$
Polinomial	$y = ax^2 + bx + c$	a = 0,0057 b = -4,0729 c = 169,3031 $R^2 = 0,9952$

sinterização. O volume médio das molas apresentou uma variação de 5% em relação ao desvio da média dos valores. Isto representa uma razoável homogeneidade da amostragem, embora haja variação dimensional bastante evidente. Na Figura 5.5 podemos visualizar a distorção gerada nas molas durante a sinterização.

**Figura 5.5:** Espaçamento irregular das espiras promovido pela sinterização.

5.5.2 Ensaio de Resistência a Compressão e Análise Estatística de Weibull

De acordo com os dados da literatura [8, 20], molas com diferentes números de espiras ativas apresentam uma grande distribuição de valores de força máxima de ruptura. Para evitar este problema, procurou-se produzir molas com número de espiras ativas constante,

Tabela 5.7: Variação do volume em função da temperatura de sinterização, de (G), da porosidade e suas respectivas incertezas.

$T(^{\circ}\text{C})$	$V(10^{-6}\text{m}^3)$	Porosidade%	G_{Linear}	$G_{Polinomial}$
1550	4,403±0,048	6,016±0,075	144,51±1,56	145,01±7,33
1600	4,184±0,071	3,391±0,158	154,54±1,53	155,56±5,78
1650	4,223±0,037	2,468±0,123	158,92±1,53	159,29±5,44

o que não impediu que ocorresse uma grande distribuição de valores de força máxima de ruptura, indicando que o principal problema para obtenção de molas cerâmicas de qualidade não é apenas o tamanho da mola e sim a existência e a distribuição de defeitos críticos. A porosidade média para o conjunto de dados selecionados nas tabelas do apêndice C, foi calculada pela razão entre a densidade sinterizada obtida para as molas e a densidade teórica da alumina sinterizada [24]. A porosidade média apresentou comportamento de acordo com o descrito na literatura, isto é, diminuindo em função do aumento da temperatura de sinterização.

$$DT\% = \frac{\rho_{sinterizada}(g/cm^3)}{3,984(g/cm^3)} \quad (5.1)$$

Através da análise estatística de Weibull e utilizando o método da máxima verossimilhança, descrito no Capítulo 4, obtém-se a estimativa do valor do parâmetro de Weibull \hat{m} e a estimativa do parâmetro de escala $\hat{\sigma}_{\theta}$, com um intervalo de confiança de 95% para os dados válidos das três temperaturas de sinterização, de acordo com a Tabela 5.8.

Tabela 5.8: Resultados do modelo estatístico de máxima verossimilhança. Os valores correspondem a média dos resultados para os dados das tabelas do apêndice C.

$T(^{\circ}\text{C})$	N^*	PM^{\dagger}	\hat{m}^{\ddagger}	\hat{m}_{lower}	\hat{m}_{upper}	$\hat{\sigma}_{\theta}^{\S}$ (MPa)	$\hat{\sigma}_{\theta(lower)}$ (MPa)	$\hat{\sigma}_{\theta(upper)}$ (MPa)
1550	41	6,016±0,075	1,844	1,501	2,263	34,696	29,886	40,289
1600	49	3,391±0,158	1,967	1,636	2,381	43,698	38,486	49,596
1650	47	2,468±0,123	2,296	1,899	2,788	46,042	41,216	51,398

* N = Número de amostras;

$\dagger PM$ = Porosidade média;

$\ddagger \hat{m}$ = Estimativa do módulo de Weibull;

$\S \hat{\sigma}_{\theta}$ = Estimativa do parâmetro de escala por unidade de volume.

A Figura 5.6 apresenta as curvas para obtenção das estimativas dos parâmetros de Weibull \hat{m} e $\hat{\sigma}_\theta$ para as três temperaturas de sinterização e está de acordo com os dados da Tabela 5.8, observa-se que o valor de $\hat{\sigma}_\theta$ aumentou em função da temperatura de sinterização o que está de acordo com a literatura [8]. Foi possível observar que os valores são baixos quando comparados aos obtidos por ensaios de flexão. Isto se deve, em parte, à geometria da mola, a variação dimensional, ao acúmulo de tensões no processamento e à impossibilidade de remoção de todos os defeitos superficiais.

A incerteza dos resultados é elevada porque o volume efetivo V_E é grande (grande área superficial) e está de acordo com o que foi observado por Sato e colaboradores para molas de Si_3N_4 [8]. Na Figura 5.7 está ilustrado um gráfico da variação de $\hat{\sigma}_\theta$ e \hat{m} em função da temperatura de sinterização. Podemos observar que, a medida que a temperatura de sinterização aumenta, aumenta $\hat{\sigma}_\theta$ e \hat{m} para todas as temperaturas de sinterização. As molas apresentam um comportamento semelhante entre si, embora tenham sido sinterizadas em diferentes temperaturas. O grau de densificação do material aumenta com o aumento da temperatura de sinterização o que resulta em um aumento de $\hat{\sigma}_\theta$. Este comportamento é similar ao obtido na literatura para molas de Si_3N_4 [8].

5.5.3 Constante da Mola

A constante da mola foi obtida por dois métodos: através da relação carga aplicada (N) *versus* a deflexão sofrida pela mola (mm) para todos os lotes produzidos, e também, através do ensaio de frequência natural de vibração, apenas para os três últimos lotes. A constante de mola teórica foi estimada através da equação 2.12, apresentada por Qiu e colaboradores [39].

Na Tabela 5.9 são apresentados os resultados médios para o ensaio de compressão de todos os lotes a frequência de vibração para os lotes D.7 a D.9[‡], e os valores calculados pela expressão 2.12.

Os baixos resultados obtidos para a constante de mola por compressão, em relação aos

[‡]Dados completos no apêndice D.

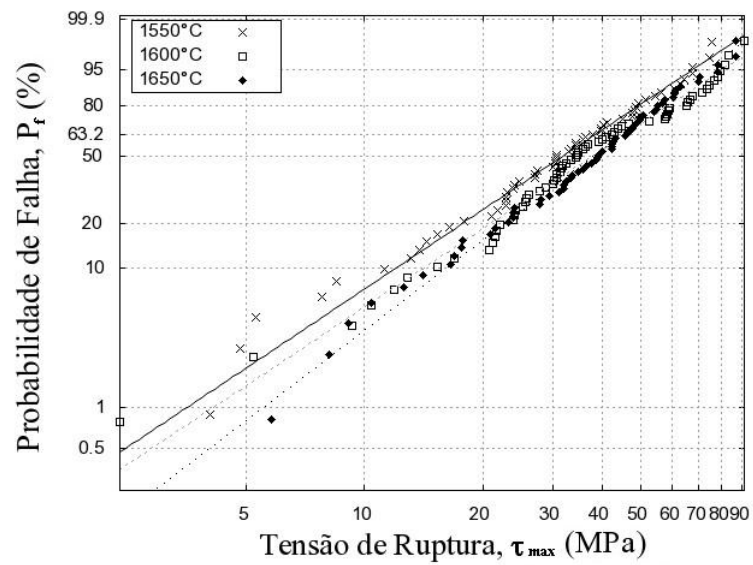


Figura 5.6: Ajuste do dados experimentais à análise estatística de Weibull.

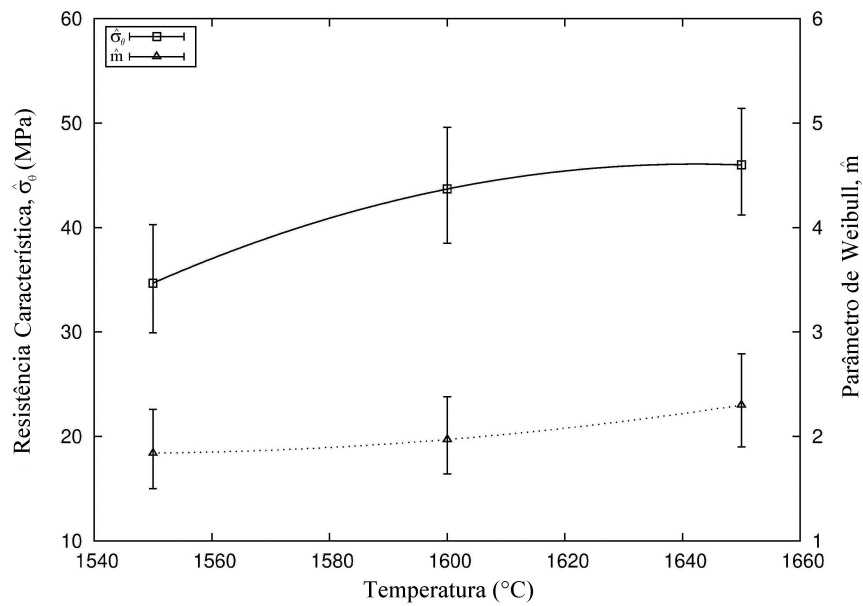


Figura 5.7: Variação de $\hat{\sigma}_\theta$ e \hat{m} em função da temperatura de sinterização.

Tabela 5.9: Resultados da constante de mola por compressão, frequência de vibração e calculados. Os valores correspondem a média dos resultados com desvio da média.

Lote	T(°C)	$K_c(\text{N/mm})^*$	$K_f(\text{N/mm})^\dagger$	$K_{cal}(\text{N/mm})^\ddagger$
D.1	1550	46,80±4,43	-	101,01±1,46
D.2	1600	56,83±3,62	-	114,65±1,39
D.3	1650	67,02±2,85	-	110,01±0,70
D.4	1550	28,52±1,22	-	104,05±0,74
D.5	1600	30,00±1,26	-	112,71±0,95
D.6	1650	30,18±0,98	-	104,68±1,24
D.7	1550	48,70±3,22	77,29±1,37	95,05±0,90
D.8	1600	54,26±2,94	87,16±2,11	95,85±1,16
D.9	1650	59,64±2,90	88,63±1,00	105,28±0,97

* K_c = Constante de mola obtida por compressão;

† K_f = Constante de mola obtida por frequência de vibração;

‡ K_{cal} = Constante de mola estimada pela equação 2.12.

valores calculados, estão relacionados diretamente aos defeitos originados no processamento das molas cerâmicas.

R. Andreola obteve para uma carga máxima aplicada de 90 ± 7 N uma constante de mola $K = 250$ N/mm. A densidade média a verde para as molas de R. Andreola apresentou valores de $2,66$ g/cm³ para amostras a verde e $3,87$ g/cm³ para amostras sinterizadas, porém o número de molas foi pequeno e estas apresentavam diferentes tamanhos e poucas espiras ativas, o que justifica o alto valor de K .

Os resultados obtidos por frequência de vibração, lotes D7 a D9, aproximam-se mais dos resultados calculados, (Tabela 5.9). Os valores das constantes de molas obtidas por frequência de vibração são aproximadamente 18% inferiores aos calculados para as temperaturas de 1550°C e 10% inferiores para 1600°C e 1650°C.

Na Figura 5.8 temos os resultados normalizados para os ensaios da constante de mola em função da frequência de vibração, em diferentes temperaturas. Foram selecionadas três amostras, uma para cada temperatura de sinterização, de acordo com dados da Tabela 5.10. Podemos observar que à medida que a temperatura do ensaio aumenta, a constante de mola

diminui para todas as molas.[§] A frequência de vibração é dependente da massa mola, de acordo com a equação 2.16. Uma massa maior equivale a uma mola mais rígida e a velocidade de propagação da onda sonora diminui [53]. A Tabela 5.10 que apresenta os valores de frequência medidos em diferentes temperaturas para três amostras selecionadas, uma para cada temperatura de sinterização.

Tabela 5.10: Resultados dos ensaios de frequência de vibração em diferentes temperaturas.

Amostra	$T_{sinter.}(^{\circ}\text{C})$	$T_{ensaio}(^{\circ}\text{C})$	$f(\text{Hz})$	$m(\text{g})$	$K_f(\text{N/mm})$
10	1550	25	1200	14,0572	81
		250	1180		78
		500	1170		77
		750	1150		74
		1000	1120		71
		1100	1110		69
02	1600	25	1370	12,6629	95
		250	1350		92
		500	1330		90
		750	1300		86
		1000	1280		83
		1100	1270		82
15	1650	25	1180	15,7261	88
		250	1150		83
		500	1140		82
		750	1120		79
		1000	1100		76
		1100	1090		75

A diferença entre a constante de mola obtida pela frequência de vibração em relação à calculada pode ser associada à incerteza do equipamento e ficou em torno de 15%. No ensaio de frequência de vibração, a geometria não influencia nos resultados, apenas a massa da mola é levada em consideração. Também podemos observar que no ensaio de frequência de vibração a dispersão de valores é baixa quando comparados ao ensaio de compressão. Isto se deve ao fato de que no ensaio de frequência de vibração os defeitos superficiais não interferem tanto nas medidas, como no ensaio de compressão.

No caso do ensaio de compressão, especificamente, os resultados apresentaram uma dife-

[§]Os dados completos estão no apêndice D.

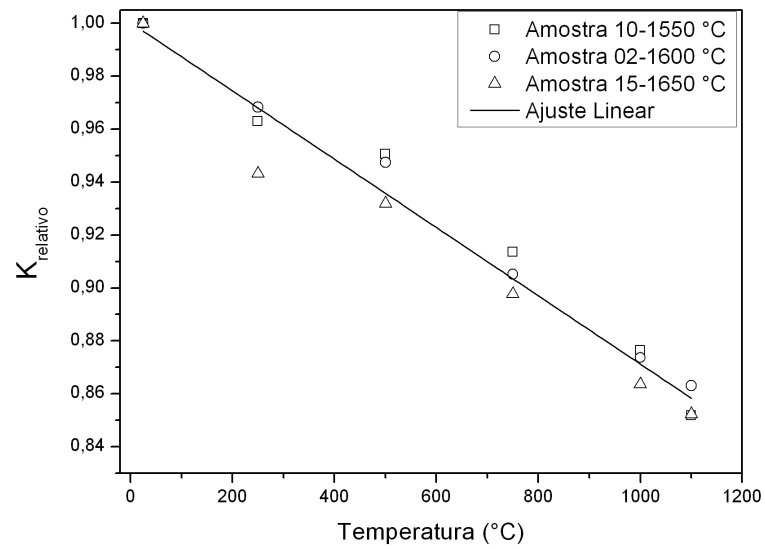


Figura 5.8: Constante da mola para três molas sinterizadas em diferentes temperaturas e normalizada para os dados da Tabela 5.10.

rença muito maior. Isto se deve ao posicionamento da amostra e variações de suas características geométricas, diâmetro do fio, diâmetro da espira da mola e altura, que alteram sua resistência, além da contribuição dos defeitos superficiais.

Capítulo 6

Conclusões

Neste trabalho foi explorado o efeito da temperatura de sinterização na constante de mola e na resistência sob compressão de molas helicoidais de alumina produzidas por moldagem por injeção em baixa pressão (LPIM). O processo mostrou-se eficiente, de baixo custo e de fácil implementação.

A utilização do molde de latão multipartido, revestido com PTFE, permitiu a obtenção de um grande número de molas com uma reprodutibilidade razoável pelo método de LPIM. O revestimento de PTFE foi refeito no decorrer deste trabalho devido a deterioração da qualidade das peças pelo desgaste do revestimento antigo. Contornados estes problemas, apenas um pequeno ajuste da temperatura de moldagem e um maior controle dos vazamentos foi necessário para garantir uma reprodutibilidade mínima das molas injetadas.

Não ocorreram perdas significativas de molas durante o processo de remoção dos ligantes. As maiores perdas ocorreram durante o acabamento destas, após a pré-sinterização, devido a fragilidade das mesmas. Um molde com um melhor acabamento e ajuste dimensional diminuiria a necessidade de acabamento nas peças moldadas.

Com o desenvolvimento dos suportes em alumina para a sinterização das molas, esperava-se reduzir os problemas de distorções durante a etapa de sinterização, porém as molas sinterizadas apresentaram diferenças de distanciamento entre as espiras e distorções nas extremidades das

espiras, comprometendo seu paralelismo e dificultando o ensaio de compressão.

O desenvolvimento de um método para avaliar a constante de mola através da frequência natural de vibração das molas, alternativo ao ensaio de compressão, foi de grande importância, pois possibilitou a obtenção de resultados com menor dispersão e também possibilitou a medida da frequência em diferentes temperaturas.

O conjunto de resultados obtidos demonstram que é possível produzir molas cerâmicas pelo processo de injeção em baixa pressão, mas ainda existem fatores desfavoráveis para a obtenção de molas com melhor qualidade, como a confecção de um molde com acabamento mais preciso, que não produza falhas na peça moldada, e é necessário um estudo mais detalhado do processo de sinterização, para evitar distorções nas molas durante esta etapa, contribuindo desta forma para obtenção de molas com uma maior resistência mecânica.

Os resultados também sugerem que, dentro das incertezas experimentais, a constante de mola obtida através dos ensaios de frequência de vibração apresentou valores próximos aos obtidos pela constante de mola calculada pela equação 2.12. Já os resultados da constante de mola obtidos pelo ensaio de compressão apresentaram uma grande dispersão de valores. Isto se deve ao fato de que os defeitos superficiais são mais determinantes na resistência das molas do que a variação na temperatura de sinterização. Apesar disto, a mudança na temperatura de sinterização se mostrou eficaz na obtenção de maior resistência à fratura.

A estimativa do parâmetro de Weibull, \hat{m} , apresentou um valor baixo devido ao volume efetivo das molas ser grande, mas é compatível com os resultados obtidos na literatura [8] para molas de Si_3N_4 de volume efetivo similar. A estimativa do parâmetro de escala, $\hat{\sigma}_\theta$, também apresentou valor baixo evidenciando que a contribuição dos defeitos superficiais é bastante significativa e reduz a resistência mecânica das molas cerâmicas.

A constante de mola foi determinada desde a temperatura ambiente até 1100°C utilizando a medida das frequências fundamentais longitudinais de vibração. A constante de mola em temperatura ambiente aumenta com o aumento da temperatura de sinterização, mas diminui linearmente a medida que a temperatura do ensaio aumenta, seguindo o mesmo comportamento

observado para o módulo de cisalhamento da alumina*.

A resistência característica das molas de alumina aumentou cerca de 32% quando a temperatura de sinterização foi aumentada de 1550°C a 1650°C. Isto ocorre porque a porosidade é reduzida com o aumento da temperatura de sinterização. A variação na temperatura de sinterização mostrou-se um método simples e conveniente para se alterar a constante da mola e a resistência à compressão de molas cerâmicas sem modificar as dimensões físicas e a composição destas. Entretanto a confiabilidade das molas cerâmicas é influenciada significativamente pela presença de bolhas internas e defeitos superficiais, o que faz com que o aumento da temperatura de sinterização não tenha tanta influência sobre este parâmetro.

Um desdobramento para este trabalho seria a produção de molas com diferentes composições $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$, pois a zircônia apresenta maior tenacidade à fratura que a alumina podendo-se obter desta forma molas com maior deflexão. Também seria de grande interesse o desenvolvimento de molas cerâmicas sinterizadas em diferentes tempos para avaliação da influência do tamanho de grão na resistência mecânica das molas, além do aprimoramento do ensaio de frequência de vibração.

*Gráfico E.2 do apêndice E.

Referências Bibliográficas

- [1] W. D. CALLISTER, *Engenharia de Materiais: Uma Introdução*. LTC: São Paulo, 2002.
- [2] L. H. V. VLACK, *Princípios de Ciências dos Materiais*. São Paulo: Edgard Blücher, 1970.
- [3] D. MUNZ and T. FETT, *Ceramics: Mechanical Properties, Failure Behaviour, Materials Selection*. Springer-Verlag Heidelberg Berlin, 1999.
- [4] K. MIYAHARA, Y. SHIGEGAKI, and T. SASA, *High-Temperature High-Strength Ceramics, Handbook of Advanced Ceramics*. London, England: Elsevier, 2003.
- [5] K. WEFERS and C. MISRA, *Oxides and Hydroxides of Aluminum*. Alcoa Laboratories: Alcoa Technical Paper nº 19, Revised, 1987.
- [6] J. E. ZORZI, “Hard-Skin Development During Binder Removal From Al_2O_3 Based Green Ceramic Bodies,” *Journal of Material Science*, vol. 37, no. 9, pp. 1801–1807, 2002.
- [7] J. E. ZORZI, C. A. PEROTTONI, and J. A. H. da JORNADA, “Moldagem por Injeção em Baixa Pressão de Peças Complexas de Cerâmicas Avançadas Produzidas com Pós Submicrométricos,” *Cerâmica*, vol. 50, pp. 202–208, 2004.
- [8] S. SATO, K. TAGUCHI, R. ADACHI, and M. NAKATANI, “A Study On Strength Characteristics Of Si_3N_4 Coil Springs,” *Fatigue Frature Engineering Materials Structure*, vol. 19, no. 5, pp. 529–537, 1996.

- [9] C. KAYA and E. G. BUTLER, “Zirconia-Toughened Alumina Ceramics of Helical Spring Shape with Improved Properties from Extruded Sol-Derived Pastes,” *Scripta Materialia*, vol. 4, no. 48, pp. 359–364, 2003.
- [10] T. HAMILTON and M. GOPAL, “Experimental Investigation on the Mechanical Performance of Helical Ceramic Springs,” *Journal of Material Science*, vol. 38, no. 15, pp. 3331–3335, 2003.
- [11] R. N. SHREVE and J. A. BRINK, *Indústria de Processos Químicos*. São Paulo: Editora Guanabara, 1997.
- [12] M. F. ASHBY, *Materials Selection in Mechanical Design*. Oxford, UK: Butterworth Heinemann 3.ed.: Elsevier, 2005.
- [13] E. D. ZANOTTO and V. C. PANDOLFELLI, “Classificação dos Materiais Cerâmicos,” *Cerâmica*, vol. 255, pp. 16A–20A, 1992.
- [14] G. M. BUSTAMANTE and G. BRESSIANI, “A Indústria Cerâmica Brasileira,” *Cerâmica Industrial*, vol. 3, no. 5, pp. 31–36, 2000.
- [15] J. RÖDEL, A. B. N. KOUNGA, M. WEISSENBERG-EIBL, D. KOCH, A. BIERWISCH, W. ROSSNER, and M. J. HOFFMANN, “Development of a Roadmap for Advanced Ceramics: 2010-2025,” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 29, no. 9, pp. 1549–1560, 2009.
- [16] S. SOMIYA, *Handbook of Advanced Ceramics*. London, England: Elsevier, 2003.
- [17] S. SCHNEIDER, *ASM International. Engineered Materials Handbook*. Materials Park, OH: ASM International, 1987.
- [18] D. W. RICHERSON, *Modern Ceramic Engineering: Properties, Processing, and Use in Desing*. Marcel Dekker: New York 2. ed., 1992.

- [19] C. A. HARPER, *Handbook of Ceramics, Glasses, and Diamonds: Advanced Ceramics and Composites*. Mc Graw-Hill, 2001.
- [20] R. ANDREOLA, “Conformação de Molas Cerâmicas por Moldagem por Injeção a Baixa Pressão,” Programa de Pós-Graduação em Materiais - PGMAT - UCS, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul - RS, 2007.
- [21] V. FERREIRA, “Processamento e Caracterização Mecânica e Tribológica do Compósito Al_2O_3-NbC ,” Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, Universidade de São Paulo, São Paulo - SP, 2001.
- [22] J. D. LEE, *Química Inorgânica Não Tão Concisa*. São Paulo: Edgard Blucher, 1999.
- [23] W. H. GITZEN, *Alumina as a Ceramic Material*. Westerville, Ohio: The American Ceramic Society, 1970.
- [24] R. G. MUNRO, “Evaluated Material Properties for a Sintered Alfa-Alumina,” *Journal of American Ceramic Society*, vol. 80, no. 8, pp. 1919–1928, 1997.
- [25] J. S. REED, *Principles of Ceramics Processing*. John Wiley: 2.ed., New York, 1995.
- [26] R. M. GERMAN and A. BOSE, *Injection Molding of Metal and Ceramics*. New Jersey: Metal Powder Industries Federation, 1997.
- [27] R. LENK, “Rapid Prototyping of Ceramic Components,” *Advanced Engineering Materials*, vol. 2, no. 1-2, pp. 40–47, 2000.
- [28] J. E. ZORZI, *Produção de Peças de Cerâmica Avançada com Perfil Complexo*. Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais - PGCIMAT - UFRGS, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2001.
- [29] ASM, *ASM Handbook: Materials Selection and Design v20*. Materials Park, OH: ASM International.

- [30] K. G. COOPER, *Rapid Prototyping Technology: Selection and Application*. New York: Marcel Dekker, 2001.
- [31] B. C. MUTSUDDY and R. FORD, *Ceramic Injection Molding*. London: Chapman Hall, 1995.
- [32] M. TRUNEC and J. CIHLAR, “Thermal Removal of Multicomponent Binder from Ceramic Injection Mouldings,” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 22, pp. 2231–2241, 2002.
- [33] D. J. GREEN, *An Introduction to the Mechanical Properties of Ceramics*. Cambridge Press, 1998.
- [34] E. D. ZANOTTO and A. R. MIGLIORE, “Propriedades Mecânicas de Materiais Cerâmicos: Uma Introdução,” *Cerâmica*, vol. 37, no. 237, 1991.
- [35] R. W. RICE, *Mechanical Properties of Ceramic and Composites: Grain and Particle Effects*. Marcel Dekker: New York, 2000.
- [36] H. N. YOSHIMURA, A. L. MOLISANI, G. R. SIQUEIRA, *et al.*, “Efeito da Porosidade nas Propriedades Mecânicas de uma Alumina de Elevada Pureza,” *Cerâmica*, vol. 51, pp. 239–251, 2005.
- [37] J. B. HAMROCK, *Fundamentals of Machine Elements*. McGraw-Hill, 1999.
- [38] S. MELCONIAM, *Elementos de Máquinas*. Editora Ática, 2000.
- [39] K. Q. QIU and Y. L. REN, “Fabrication and Mechanical Properties of Glassy Coil Springs,” *Journal of Material Letters*, vol. 15, no. 60, pp. 1851–1853, 2006.
- [40] S. NOHUT and G. SCHNEIDER, “Failure Probability of Ceramic Coil Springs,” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 29, no. 6, pp. 1013–1019, 2009.

- [41] J. K. WRIGHT, “On The Fabrication of Ceramic Windings,” *Journal of Materials Science*, vol. 25, no. 1, pp. 149–156, 1990.
- [42] I. KRINDGES, R. ANDREOLA, J. E. ZORZI, and C. A. PEROTTONI, “Low-Pressure Injection Molding of Ceramic Springs,” *International Journal of Applied Ceramic Technology*, vol. 3, no. 5, pp. 243–248, 2008.
- [43] L. D. PIETRA and S. D. VALLE, “On the Dynamic Behaviour of Axially Excited Helical Springs,” *Meccanica*, vol. 17, no. 1, pp. 31–43, 1982.
- [44] A. BOSE, *Advanced in Particulate Materials*. Boston, MA: Butterworth-Heinemann, 1995.
- [45] I. R. de OLIVEIRA *et al.*, *Dispersão e Empacotamento de Partículas: Princípios e Aplicações em Processamento Cerâmico*. São Paulo: Fazendo Arte, 2000.
- [46] S. T. LIN and R. M. GERMAN, “Interaction Between Binder and Powder in Injection Moulding of Alumina,” *Journal of Materials Science*, no. 29, pp. 5207–5212, 1994.
- [47] J. E. ZORZI, C. A. PEROTTONI, and J. A. H. da JORNADA, “Wax-based Binder for Low Pressure Injection Molding and the Robust Production of Ceramic Parts,” *Industrial Ceramics*, vol. 1, no. 23, pp. 47–49, 2003.
- [48] S. NOVAK *et al.*, “Rheological Properties of Paraffin Suspensions of Surface-Modified Alumina Powder for Low-Pressure Injection Moulding,” *Rheological Acta*, vol. 43, no. 5, pp. 559–566, 2004.
- [49] ASTM C1161-02c, USA, *Standard Test Method for Flexural Strength of Advanced Ceramics at Ambient Temperature*, 2008.
- [50] L. D. LANDAU and E. M. LIFSHITZ, *Theory of Elasticity*. New York: Pergamon Press, 1959.

- [51] M. FUKUHARA and I. YAMAUCHI, “Temperature Dependence of the Elastic Moduli, Dilational and Shear Internal Frictions and Acoustic Wave Velocity for Alumina, (Y)TZP and β' -Sialon Ceramics,” *Journal of Materials Science*, vol. 28, pp. 4681–4688, 1993.
- [52] ASTM C1259-08, USA, *Standard Test Method for Dynamic Young’s Modulus, Shear Modulus, and Poisson’s Ratio for Advanced Ceramics by Impulse Excitation of Vibration.*, 2010.
- [53] J. B. WACHTMAN, W. CANNON, and M. J. MATTHEWSON, *Mechanical Properties of Ceramics, 2nd ed.* NJ: John Wiley and Sons, 2009.
- [54] ASTM C1239-09, USA, *Reporting Uniaxial Strength Data and Estimating Weibull Distribution Parameters for Advanced Ceramics*, 2010.
- [55] D. J. GREEN, C. NADER, and R. BREZNY, “The Elastic Behaviour of Partially Sintered Alumina,” *Journal of Ceramic Transactions*, vol. 7, pp. 345–356, 1990.

Apêndice A

Lista de Abreviaturas

- ASM : Área Sólida Mínima;
- ASTM : American Society of Testing and Materials;
- CAD : Compute Aided Desing;
- CIP : Prensagem Isostática a Frio. Do inglês: (Cold Isostatic Pressure);
- DSC : Calorimetria Exploratória Diferencial. Do inglês: (Differential Scanning Calorimetry);
- E : Módulo de Young;
- G : Módulo de Cisalhamento;
- GPa : Gigapascal;
- HIP : Presagem Isostática a Quente. Do inglês: (Hot Isostatic Pressure);
- IM : Moldagem por Injeção. Do inglês: (Injection Molding);
- IR : Infra Vermelho. Do inglês: (Infra Red);
- LIGA : Deep X-ray Lithography (LIGA-Method);

- LPIM : Moldagem por Injeção em Baixa Pressão. Do inglês: (Low Pressure Injection Molding);
- MPa : Megapascal;
- PE : Polietileno;
- PIM : Moldagem por Injeção de Pós. Do inglês. (Powder Injection Molding);
- PF : Ponto de Fusão;
- PS : Poliestireno;
- PP : Polipropileno;
- σ_0 : Parâmetro de escala de Weibull para o material;
- σ_θ : Resistência característica de Weibull;
- $\hat{\sigma}_0$: Estimativa do parâmetro de escala de Weibull para o material;
- $\hat{\sigma}_\theta$: Estimativa da resistência característica de Weibull;
- K_{IC} : Tenacidade à Fratura;
- kPa : kilopascal.

Apêndice B

Densidades a Verde e Sinterizada

Neste anexo são apresentadas as tabelas com todos os valores de densidade a verde e sinterizada medidas para todos os conjuntos de amostras produzidas neste trabalho.

Tabela B.1: Densidade a verde e sinterizada para molas sinterizadas em 1550°C.

N	$\rho_v(\text{g/cm}^3)^*$	$\rho_s(\text{g/cm}^3)^\dagger$	$\%DT^\ddagger$
01	2,663	3,787	95,04
02	2,663	3,746	94,02
03	2,664	3,770	94,63
04	2,665	3,675	92,23
05	2,645	3,730	93,62
06	2,656	3,650	91,61
07	2,665	3,671	92,13
08	2,632	3,697	92,80
09	2,658	3,686	92,51
10	2,652	3,692	92,66
11	2,652	3,694	92,72
12	2,645	3,683	92,45
13	2,652	3,648	91,57
14	2,651	3,672	92,16
15	2,653	3,650	91,62
16	2,649	3,668	92,06
17	2,648	3,666	92,01
18	2,647	3,671	92,15
19	2,629	3,681	92,40
20	2,651	3,740	93,87
21	2,654	3,793	95,19
22	2,653	3,708	93,07
23	2,605	3,733	93,70
24	2,662	3,720	93,37
25	2,641	3,749	94,10
26	2,610	3,736	93,76
27	2,639	3,734	93,73
28	2,641	3,739	93,86
29	2,623	3,732	93,66
30	2,624	3,795	95,26
$\bar{\sigma}^\S$	2,646	3,710	93,13
S^2^\P	0,015	0,043	1,09
\bar{S}^\parallel	0,003	0,008	0,20

*Densidade a verde,

†Densidade sinterizada,

‡Densidade teórica percentual,

§Média Aritmética,

¶Desvio Padrão,

||Desvio Padrão da Média.

Tabela B.2: Densidade a verde e sinterizada para molas sinterizadas em 1600°C

N	ρ_v (g/cm³)	ρ_s (g/cm³)	%DT
01	2,645	3,780	94,87
02	2,627	3,781	94,91
03	2,618	3,766	94,53
04	2,623	3,765	94,50
05	2,618	3,780	94,87
06	2,618	3,812	95,67
07	2,614	3,802	95,44
08	2,595	3,809	95,60
09	2,607	3,825	96,00
10	2,621	3,820	95,89
11	2,627	3,793	95,21
12	2,636	3,825	96,01
13	2,620	3,822	95,94
14	2,622	3,784	94,99
15	2,627	3,802	95,44
16	2,624	3,829	96,12
17	2,620	3,818	95,83
18	2,623	3,841	96,42
19	2,637	3,791	95,15
20	2,633	3,807	95,56
21	2,597	3,839	96,36
22	2,635	3,814	95,74
23	2,625	3,821	95,91
24	2,619	3,807	95,57
25	2,599	3,812	95,69
26	2,609	3,823	95,97
27	2,611	3,770	94,62
28	2,592	3,824	95,98
29	2,593	3,836	96,29
30	2,599	3,854	96,73
$\bar{\sigma}$	2,618	3,808	95,59
S^2	0,014	0,023	0,58
\bar{S}	0,003	0,004	0,11

Tabela B.3: Densidade a verde e sinterizada para molas sinterizadas em 1650°C.

N	$\rho_v(\text{g/cm}^3)$	$\rho_s(\text{g/cm}^3)$	%DT
01	2,631	3,852	96,70
02	2,629	3,860	96,90
03	2,599	3,801	95,41
04	2,611	3,797	95,31
05	2,612	3,813	95,72
06	2,605	3,810	95,64
07	2,607	3,821	95,92
08	2,601	3,804	95,48
09	2,595	3,822	95,93
10	2,611	3,809	95,62
11	2,587	3,814	95,74
12	2,587	3,798	95,32
13	2,601	3,827	96,07
14	2,599	3,803	95,45
15	2,664	3,798	95,33
16	2,609	3,835	96,25
17	2,592	3,835	96,27
18	2,665	3,833	96,20
19	2,588	3,811	95,66
20	2,610	3,846	96,54
21	2,614	3,831	96,17
22	2,600	3,860	96,90
23	2,622	3,854	96,74
24	2,605	3,839	96,37
25	2,612	3,829	96,12
26	2,627	3,843	96,47
27	2,622	3,852	96,68
28	2,613	3,823	95,95
29	2,602	3,843	96,47
30	2,613	3,836	96,27
$\bar{\sigma}$	2,611	3,827	96,05
S^2	0,019	0,020	0,49
\bar{S}	0,003	0,004	0,09

Tabela B.4: Densidade a verde e sinterizada para molas sinterizadas em 1550°C.

N	$\rho_v(\text{g/cm}^3)$	$\rho_s(\text{g/cm}^3)$	%DT
1	2,642	3,743	93,96
2	2,640	3,760	94,39
3	2,636	3,747	94,04
4	2,641	3,719	93,34
5	2,645	3,747	94,06
6	2,637	3,709	93,10
7	2,642	3,739	93,85
8	2,639	3,751	94,16
9	2,646	3,734	93,72
10	2,654	3,756	94,28
11	2,635	3,753	94,19
12	2,636	3,732	93,66
13	2,639	3,738	93,81
14	2,637	3,748	94,07
15	2,637	3,733	93,71
$\bar{\sigma}$	2,640	3,741	93,89
S^2	0,005	0,014	0,35
\bar{S}	0,001	0,004	0,09

Tabela B.5: Densidade a verde e sinterizada para molas sinterizadas em 1600°C.

N	$\rho_v(\text{g/cm}^3)$	$\rho_s(\text{g/cm}^3)$	%DT
1	2,649	3,807	95,56
2	2,654	3,853	96,70
3	2,653	3,795	95,27
4	2,650	3,800	95,38
5	2,658	3,858	96,83
6	2,647	3,796	95,28
7	2,642	3,861	96,91
8	2,635	3,813	95,71
9	2,654	3,859	96,87
10	2,636	3,883	97,47
11	2,651	3,821	95,92
12	2,638	3,808	95,59
13	2,646	3,888	97,60
14	2,642	3,888	97,59
15	2,641	3,89	97,73
$\bar{\sigma}$	2,646	3,842	96,43
S^2	0,007	0,037	0,93
\bar{S}	0,002	0,010	0,24

Tabela B.6: Densidade a verde e sinterizada para molas sinterizadas em 1650°C.

N	$\rho_v(\text{g/cm}^3)$	$\rho_s(\text{g/cm}^3)$	%DT
1	2,639	3,911	98,18
2	2,638	3,893	97,71
3	2,635	3,917	98,31
4	2,640	3,911	98,18
5	2,635	3,915	98,28
6	2,641	3,909	98,13
7	2,638	3,892	97,70
8	2,641	3,899	97,86
9	2,639	3,913	98,22
10	2,637	3,868	97,10
11	2,643	3,883	97,45
12	2,641	3,844	96,49
13	2,640	3,909	98,11
14	2,644	3,905	98,02
15	2,636	3,907	98,06
$\bar{\sigma}$	2,639	3,898	97,85
S^2	0,003	0,020	0,51
\bar{S}	0,001	0,005	0,13

Tabela B.7: Densidade a verde e sinterizada para molas sinterizadas em 1550°C.

N	$\rho_v(\text{g/cm}^3)$	$\rho_s(\text{g/cm}^3)$	%DT
1	2,637	3,754	94,24
2	2,642	3,734	93,72
3	2,641	3,739	93,86
4	2,640	3,772	94,68
5	2,640	3,754	94,24
6	2,637	3,749	94,20
7	2,638	3,753	94,09
8	2,641	3,729	93,71
9	2,639	3,733	93,62
10	2,636	3,759	94,35
11	2,639	3,739	93,85
$\bar{\sigma}$	2,639	3,747	94,05
S^2	0,002	0,013	0,33
\bar{S}	0,001	0,004	0,10

Tabela B.8: Densidade a verde e sinterizada para molas sinterizadas em 1600°C.

N	$\rho_v(\text{g/cm}^3)$	$\rho_s(\text{g/cm}^3)$	%DT
1	2,636	3,818	95,84
2	2,638	3,901	97,92
3	2,646	3,970	99,66
4	2,649	3,966	99,55
5	2,645	3,940	98,89
6	2,641	3,894	97,75
7	2,638	3,884	97,49
8	2,636	3,875	97,25
9	2,640	3,902	97,95
10	2,637	3,817	95,80
11	2,638	3,776	94,77
12	2,637	3,761	94,40
13	2,636	3,775	94,76
14	2,641	3,763	94,45
15	2,637	3,809	95,61
$\bar{\sigma}$	2,639	3,857	96,81
S^2	0,004	0,073	1,83
\bar{S}	0,001	0,019	0,47

Tabela B.9: Densidade a verde e sinterizada para molas sinterizadas em 1650°C.

N	$\rho_v(\text{g/cm}^3)$	$\rho_s(\text{g/cm}^3)$	%DT
1	2,639	3,918	98,35
2	2,639	3,907	98,06
3	2,640	3,918	98,35
4	2,640	3,919	98,38
5	2,636	3,919	98,37
6	2,636	3,921	98,41
7	2,639	3,919	98,37
8	2,646	3,921	98,41
9	2,642	3,918	98,33
10	2,636	3,920	98,40
11	2,643	3,918	98,34
12	2,639	3,919	98,37
13	2,644	3,916	98,29
14	2,638	3,919	98,36
15	2,641	3,922	98,44
16	2,642	3,923	98,48
17	2,635	3,852	96,68
$\bar{\sigma}$	2,640	3,911	98,26
S^2	0,003	0,021	0,42
\bar{S}	0,001	0,005	0,10

Apêndice C

Análise Estatística de Weibull

Tabela C.1: Cálculos estatísticos para molas sinterizadas em 1550°C.

N	H(mm)	ρ_s (g/cm ³)	m(g)	F(N)	τ_{max} (MPa)	$\ln\tau_{max}$	V_{mola}^*	$P\%^\dagger$	$P_f\%^\ddagger$
1	28,87	3,734	17,247	4,68	4,05	1,399	4,619	6,275	1,220
2	29,73	3,750	15,274	5,61	4,85	1,579	4,073	5,873	3,659
3	31,67	3,746	17,357	6,14	5,32	1,671	4,634	5,983	6,098
4	30,18	3,750	15,989	9,00	7,79	2,053	4,264	5,873	8,537
5	33,26	3,709	17,439	9,79	8,48	2,137	4,701	6,897	10,976
6	30,68	3,793	17,014	13,01	11,26	2,422	4,486	4,807	13,415
7	25,19	3,740	13,725	15,12	13,09	2,572	3,670	6,124	15,854
8	34,66	3,734	17,187	15,86	13,73	2,619	4,603	6,278	18,293
9	29,43	3,730	16,139	16,56	14,34	2,663	4,327	6,376	20,732
10	25,56	3,720	16,125	20,53	17,77	2,878	4,335	6,630	23,171
11	34,52	3,733	17,254	24,11	20,88	3,039	4,622	6,293	25,610
12	29,96	3,740	15,327	25,13	21,76	3,080	4,098	6,124	28,049
13	30,57	3,787	17,239	26,23	22,71	3,123	4,553	4,957	30,488
14	31,73	3,743	17,044	26,31	22,77	3,126	4,553	6,038	32,927
15	34,63	3,738	17,018	26,45	22,90	3,131	4,553	6,186	35,366
16	29,00	3,733	15,705	27,55	23,85	3,172	4,207	6,298	37,805
17	33,62	3,753	17,201	28,35	24,54	3,200	4,584	5,808	40,244
18	34,54	3,756	17,242	31,06	26,89	3,292	4,590	5,720	42,683
19	33,31	3,719	17,205	31,13	26,95	3,294	4,627	6,659	45,122
20	33,65	3,748	17,064	31,64	27,39	3,310	4,553	5,935	47,561
21	33,76	3,732	17,172	34,49	29,86	3,396	4,602	6,335	50,000
22	31,15	3,730	17,389	35,07	30,36	3,413	4,662	6,381	52,439
23	28,53	3,750	15,407	35,40	30,65	3,423	4,109	5,873	54,878
24	34,21	3,739	17,050	35,44	30,68	3,424	4,560	6,155	57,317
25	27,99	3,736	17,578	38,44	33,28	3,505	4,705	6,236	59,756
26	34,88	3,747	17,483	39,46	34,16	3,531	4,666	5,960	62,195
27	30,71	3,740	17,181	41,80	36,19	3,589	4,594	6,126	64,634
28	33,77	3,751	16,930	43,48	37,64	3,628	4,513	5,839	67,073
29	30,10	3,795	17,156	45,74	39,60	3,679	4,521	4,745	69,512
30	27,36	3,760	15,514	45,85	39,69	3,681	4,126	5,622	71,951
31	24,98	3,730	14,057	46,29	40,07	3,691	3,769	6,376	74,390
32	24,80	3,732	15,326	47,50	41,12	3,717	4,107	6,335	76,829
33	33,99	3,747	17,296	52,10	45,10	3,809	4,616	5,945	79,268
34	30,83	3,749	17,215	54,88	47,51	3,861	4,592	5,900	81,707
35	33,09	3,760	17,196	55,68	48,20	3,875	4,573	5,615	84,146
36	26,57	3,708	16,136	56,27	48,71	3,886	4,352	6,932	86,585
37	29,49	3,770	15,334	56,92	49,28	3,897	4,067	5,371	89,024
38	30,19	3,770	17,283	59,34	51,37	3,939	4,584	5,373	91,463
39	24,07	3,730	12,817	72,65	62,89	4,141	3,436	6,376	93,902
40	29,06	3,739	17,719	77,97	67,50	4,212	4,739	6,143	96,341
41	28,61	3,750	14,929	87,08	75,39	4,323	3,981	5,873	98,780

*Volume da mola ($\times 10^{-6}m^3$);

†Porosidade percentual;

‡Probabilidade de falha percentual.

Tabela C.2: Cálculos estatísticos para molas sinterizadas em 1600°C.

N	H(mm)	ρ_s (g/cm ³)	m(g)	F(N)	τ_{max} (MPa)	$\ln\tau_{max}$	V _{mola}	P%	P _f %
1	33,57	3,858	17,103	2,78	2,40	0,877	4,433	3,169	1,020
2	23,49	3,820	11,984	6,04	5,23	1,654	3,137	4,116	3,061
3	25,49	3,860	13,999	12,04	10,42	2,344	3,627	3,112	5,102
4	24,30	3,890	11,845	14,86	12,86	2,554	3,045	2,359	7,143
5	33,26	3,859	16,924	17,61	15,25	2,724	4,385	3,128	9,184
6	30,86	3,812	17,420	19,51	16,89	2,827	4,570	4,326	11,224
7	24,46	3,970	13,943	24,34	21,07	3,048	3,512	0,351	13,265
8	27,77	3,850	15,669	24,66	21,35	3,061	4,070	3,363	15,306
9	24,08	3,880	12,885	24,84	21,50	3,068	3,321	2,610	17,347
10	33,44	3,808	17,686	27,40	23,72	3,166	4,644	4,414	19,388
11	32,81	3,813	16,942	27,77	24,04	3,180	4,443	4,291	21,429
12	33,30	3,853	16,746	29,08	25,18	3,226	4,347	3,300	23,469
13	31,14	3,836	17,473	29,38	25,43	3,236	4,555	3,710	25,510
14	31,75	3,807	16,966	29,59	25,62	3,243	4,456	4,438	27,551
15	24,05	3,970	12,926	30,09	26,05	3,260	3,256	0,351	29,592
16	25,57	3,920	15,726	31,97	27,67	3,321	4,012	1,606	31,633
17	31,66	3,823	17,286	34,56	29,92	3,398	4,521	4,032	33,673
18	32,66	3,861	16,744	34,86	30,18	3,407	4,337	3,091	35,714
19	33,39	3,883	16,874	35,44	30,68	3,424	4,346	2,533	37,755
20	24,68	3,824	13,799	36,10	31,25	3,442	3,609	4,019	39,796
21	33,98	3,888	17,199	36,32	31,44	3,448	4,423	2,401	41,837
22	29,12	3,802	16,987	36,46	31,56	3,452	4,468	4,558	43,878
23	25,84	3,802	17,624	38,51	33,34	3,507	4,635	4,556	45,918
24	21,79	3,900	12,663	39,74	34,40	3,538	3,247	2,108	47,959
25	33,29	3,800	17,581	40,04	34,67	3,546	4,626	4,618	50,000
26	34,59	3,821	17,772	41,07	35,55	3,571	4,651	4,083	52,041
27	35,42	3,888	17,221	41,80	36,18	3,589	4,429	2,406	54,082
28	34,14	3,894	17,208	42,53	36,82	3,606	4,420	2,271	56,122
29	31,18	3,809	17,068	45,23	39,16	3,668	4,481	4,404	58,163
30	29,85	3,829	17,305	46,04	39,86	3,685	4,519	3,882	60,204
31	31,09	3,807	17,346	46,99	40,68	3,706	4,556	4,444	62,245
32	23,27	3,920	15,260	48,71	42,17	3,742	3,893	1,606	64,286
33	30,28	3,810	15,695	49,51	42,86	3,758	4,119	4,367	66,327
34	30,41	3,839	17,173	50,64	43,84	3,781	4,473	3,642	68,367
35	31,52	3,821	17,624	51,52	44,60	3,798	4,612	4,089	70,408
36	25,15	3,900	13,320	53,70	46,49	3,839	3,415	2,108	72,449
37	29,76	3,825	17,521	60,50	52,38	3,958	4,581	3,994	74,490
38	29,60	3,820	17,242	66,50	57,57	4,053	4,514	4,115	76,531
39	30,92	3,854	16,761	66,86	57,88	4,058	4,349	3,273	78,571
40	29,07	3,841	17,085	67,15	58,13	4,063	4,448	3,579	80,612
41	31,25	3,814	17,623	67,59	58,51	4,069	4,620	4,260	82,653
42	24,29	3,870	13,647	68,35	59,17	4,080	3,526	2,861	84,694
43	29,45	3,825	17,469	75,78	65,60	4,184	4,568	4,002	86,735
44	24,72	3,940	13,099	76,70	66,40	4,196	3,325	1,104	88,776
45	29,30	3,818	16,988	77,97	67,50	4,212	4,450	4,167	90,816
46	28,88	3,822	17,032	84,55	73,20	4,293	4,456	4,063	92,857
47	22,95	3,820	13,483	86,18	74,61	4,312	3,529	4,116	94,898
48	30,04	3,812	17,101	94,12	81,48	4,400	4,486	4,313	96,939
49	29,27	3,807	17,441	105,37	91,22	4,513	4,581	4,431	98,980

Tabela C.3: Cálculos estatísticos para molas sinterizadas em 1650°C.

N	H(mm)	ρ_s (g/cm ³)	m(g)	F(N)	τ_{max} (MPa)	$\ln\tau_{max}$	V _{mola}	P%	P _f %
1	28,67	3,920	15,599	9,37	8,11	2,093	3,979	1,606	1,064
2	28,98	3,920	16,019	10,49	9,08	2,206	4,087	1,606	3,191
3	25,49	3,860	13,999	12,04	10,42	2,344	3,627	3,112	5,319
4	30,14	3,920	15,901	19,02	16,47	2,801	4,056	1,606	7,447
5	26,21	3,843	16,246	19,51	16,89	2,827	4,227	3,529	9,574
6	30,69	3,836	17,882	20,39	17,65	2,871	4,662	3,726	11,702
7	28,87	3,920	15,818	23,98	20,76	3,033	4,035	1,606	13,830
8	27,77	3,850	15,669	24,66	21,35	3,061	4,070	3,363	15,957
9	32,48	3,911	16,694	27,40	23,72	3,166	4,268	1,821	18,085
10	31,04	3,893	16,596	27,48	23,79	3,169	4,263	2,287	20,213
11	25,57	3,920	15,726	31,97	27,67	3,321	4,012	1,606	22,340
12	27,53	3,833	16,872	32,30	27,96	3,331	4,402	3,802	24,468
13	33,14	3,917	17,238	33,98	29,42	3,382	4,401	1,691	26,596
14	33,83	3,911	16,788	35,81	31,00	3,434	4,292	1,820	28,723
15	25,29	3,920	15,990	36,74	31,81	3,460	4,079	1,606	30,851
16	32,78	3,915	16,814	36,76	31,82	3,460	4,294	1,722	32,979
17	32,33	3,909	16,711	37,34	32,33	3,476	4,274	1,872	35,106
18	28,71	3,892	15,581	40,04	34,67	3,546	4,003	2,300	37,234
19	33,86	3,899	16,720	41,29	35,74	3,576	4,288	2,140	39,362
20	32,5	3,913	16,910	41,94	36,31	3,592	4,322	1,782	41,489
21	26,76	3,920	15,110	43,36	37,54	3,625	3,855	1,606	43,617
22	33,49	3,868	16,333	44,65	38,65	3,655	4,222	2,904	45,745
23	30,87	3,860	17,497	44,72	38,71	3,656	4,532	3,103	47,872
24	33,15	3,883	16,753	45,09	39,03	3,664	4,315	2,546	50,000
25	30,04	3,846	17,742	46,11	39,92	3,687	4,613	3,464	52,128
26	23,27	3,920	15,260	48,71	42,17	3,742	3,893	1,606	54,255
27	33,92	3,844	16,395	48,81	42,26	3,744	4,265	3,508	56,383
28	22,64	3,835	15,139	48,89	42,32	3,745	3,948	3,746	58,511
29	32,06	3,909	16,777	49,84	43,14	3,765	4,292	1,892	60,638
30	31,83	3,905	16,623	53,34	46,18	3,833	4,257	1,979	62,766
31	27,34	3,852	18,250	55,02	47,63	3,863	4,738	3,315	64,894
32	26,67	3,920	15,989	55,26	47,84	3,868	4,079	1,606	67,021
33	28,03	3,854	17,365	56,56	48,96	3,891	4,506	3,259	69,149
34	28,46	3,829	17,203	57,29	49,60	3,904	4,492	3,882	71,277
35	29,71	3,920	15,497	57,46	49,75	3,907	3,953	1,606	73,404
36	27,95	3,835	18,199	58,46	50,61	3,924	4,745	3,731	75,532
37	32,83	3,907	16,469	62,11	53,77	3,985	4,215	1,937	77,660
38	26,71	3,831	17,224	63,28	54,78	4,003	4,495	3,830	79,787
39	28,20	3,910	15,279	63,65	55,10	4,009	3,908	1,857	81,915
40	26,35	3,920	14,976	65,51	56,72	4,038	3,820	1,606	84,043
41	27,66	3,843	16,630	66,13	57,25	4,047	4,327	3,534	86,170
42	29,22	3,852	17,110	69,86	60,48	4,102	4,441	3,301	88,298
43	28,29	3,860	17,106	70,00	60,60	4,104	4,431	3,100	90,426
44	27,26	3,920	15,372	81,51	70,56	4,257	3,921	1,606	92,553
45	27,29	3,839	17,382	90,61	78,44	4,362	4,527	3,632	94,681
46	28,18	3,920	15,843	100,32	86,85	4,464	4,042	1,606	96,809
47	28,21	3,920	15,660	100,46	86,97	4,466	3,995	1,606	98,936

Apêndice D

Constante da Mola

Para os lotes B.1 até B.6 as constantes da mola foram obtidas através do ensaio de compressão. Os lote B.7 a B.9 foram ensaiados primeiramente por impulso e depois por compressão. Todos os lotes tiveram a constante de mola teórica estimada pela equação 2.12.

Tabela D.1: Constantes de mola obtidas pelo ensaio de compressão e calculadas para o lote B.1, sinterizado em 1550°C.

N	H(mm)*	$\rho_s(\text{g/cm}^3)^\dagger$	m(g) [‡]	d(mm)	D ₀ (mm)	F(N) [§]	K _c (N/mm) [¶]	K _{cal} (N/mm)
1	30,57	3,787	17,239	4,13	23,43	26,23	55,15	102,50
2	31,67	3,746	17,357	4,08	23,23	6,14	25,01	100,17
3	30,19	3,770	17,283	4,18	22,83	59,34	15,96	116,26
4	31,54	3,675	17,774	4,08	23,51	18,93	17,55	96,63
5	31,15	3,730	17,389	4,05	23,17	35,07	40,82	98,01
6	31,57	3,650	18,406	4,14	23,15	27,48	28,99	107,30
7	30,63	3,671	18,107	4,11	23,46	86,08	26,3	100,15
8	23,70	3,697	13,975	4,19	23,06	26,23	62,61	113,90
9	30,90	3,686	17,367	4,17	23,01	64,89	98,93	112,47
10	28,07	3,692	17,524	4,16	23,52	17,61	66,08	104,31
11	30,11	3,694	16,461	4,16	23,52	55,10	22,71	104,31
12	29,37	3,683	18,155	4,14	22,99	37,78	37,48	109,56
13	29,33	3,648	17,371	4,04	23,42	62,70	69,57	93,98
14	28,64	3,672	17,985	4,17	23,65	41,21	64,16	103,59
15	32,08	3,650	17,615	4,15	23,58	70,37	53,9	102,52
16	30,10	3,668	17,431	4,05	23,70	35,00	72,73	91,58
17	29,05	3,666	17,695	4,15	23,64	39,53	22,21	101,74
18	30,26	3,671	17,454	4,10	23,37	77,97	76,49	100,32
19	28,98	3,681	17,149	4,18	23,67	74,46	51,03	104,32
20	30,71	3,740	17,181	4,14	22,95	41,80	65,21	110,13
21	30,68	3,793	17,014	4,05	23,02	13,01	80,79	99,94
22	26,57	3,708	16,136	4,09	23,38	56,27	80,62	99,22
23	29,00	3,733	15,705	4,02	23,17	27,55	84,55	95,14
24	25,56	3,720	16,125	4,09	23,22	20,53	22,8	101,29
25	30,83	3,749	17,215	3,89	23,34	54,88	17,66	81,61
26	27,99	3,736	17,578	4,15	22,98	38,44	42,97	110,76
27	28,87	3,734	17,247	4,01	23,41	4,68	22,51	91,33
28	29,06	3,739	17,719	4,04	23,29	77,97	18,18	95,56
29	24,80	3,732	15,326	4,09	23,40	47,50	25,65	98,97
30	30,10	3,795	17,156	3,89	23,24	45,74	35,49	82,67
$\bar{\sigma}$	29,40	3,710				43,02	46,80	101,01
S ²	2,03	0,043				21,87	24,27	7,99
\bar{S}	0,37	0,008				3,99	4,43	1,46

*Altura da mola;

†Densidade sinterizada;

‡Massa da mola após sinterização;

§Força máxima aplicada;

¶Constante da mola obtida no ensaio de compressão;

||Constante da mola calculada com a equação 2.12.

Tabela D.2: Constantes de mola obtidas pelo ensaio de compressão e calculadas para o lote B.2, sinterizado em 1600°C.

N	H(mm)	$\rho_s(\text{g/cm}^3)$	m(g)	d(mm)	$D_0(\text{mm})$	F(N)	$K_c(\text{N/mm})$	$K_{cal}(\text{N/mm})$
1	30,13	3,780	17,334	4,11	23,06	88,20	81,37	113,04
2	29,47	3,781	16,875	4,12	23,13	27,62	29,12	113,11
3	31,15	3,766	17,434	4,11	22,98	90,61	75,85	114,22
4	30,69	3,765	17,309	4,13	23,04	39,39	35,46	115,56
5	30,92	3,780	17,527	4,15	22,98	25,50	30,56	118,74
6	30,86	3,812	17,420	4,12	23,00	19,51	50,51	115,04
7	29,12	3,802	16,987	4,06	23,03	36,46	25,95	108,06
8	31,18	3,809	17,068	4,14	22,65	45,23	34,69	122,81
9	29,45	3,825	17,469	4,10	22,84	75,78	67,83	115,21
10	29,6	3,820	17,242	4,12	22,73	66,50	84,89	119,19
11	29,89	3,793	16,746	4,12	22,94	82,35	83,99	115,94
12	29,76	3,825	17,521	4,10	23,11	60,50	58,47	111,22
13	28,88	3,822	17,032	4,11	22,96	84,55	78,25	114,52
14	29,43	3,784	13,050	4,12	23,06	23,89	30,72	114,14
15	25,84	3,802	17,624	3,88	23,09	38,51	43,11	89,43
16	29,85	3,829	17,305	4,05	22,62	46,04	40,77	112,92
17	29,3	3,818	16,988	3,97	23,50	77,97	64,42	92,98
18	29,07	3,841	17,085	4,11	23,27	67,15	50,46	110,01
19	28,67	3,791	16,948	4,12	22,69	95,94	65,98	119,82
20	31,09	3,807	17,346	4,08	22,83	46,99	32,73	113,13
21	30,41	3,839	17,173	4,11	22,92	50,64	27	115,12
22	31,25	3,814	17,623	3,99	22,91	67,59	55	102,39
23	31,52	3,821	17,624	4,10	23,10	51,52	31,9	111,36
24	29,27	3,807	17,441	4,08	23,03	105,37	72,48	110,20
25	30,04	3,812	17,101	4,04	23,30	94,12	73,86	102,31
26	31,66	3,823	17,286	3,97	22,94	34,56	35,56	99,96
27	29,33	3,770	17,155	4,07	22,74	37,41	65,51	113,36
28	24,68	3,824	13,799	4,05	22,82	36,10	41,56	109,98
29	31,14	3,836	17,473	4,06	23,20	29,38	33,41	105,70
30	30,92	3,854	16,761	3,97	22,54	66,86	59,66	105,38
$\bar{\sigma}$	29,82	3,808				57,07	53,83	114,65
S^2	1,52	0,023				24,84	19,51	7,49
\bar{S}	0,28	0,004				4,54	3,62	1,39

Tabela D.3: Constantes de mola obtidas pelo ensaio de compressão e calculadas para o lote B.3, sinterizado em 1650°C.

N	H(mm)	$\rho_s(\text{g/cm}^3)$	m(g)	d(mm)	$D_0(\text{mm})$	F(N)	$K_c(\text{N/mm})$	$K_{cal}(\text{N/mm})$
1	29,22	3,852	17,110	4,04	22,97	69,86	59,90	109,48
2	28,29	3,860	17,106	4,02	22,68	70,00	39,09	111,43
3	30,50	3,801	16,966	4,02	22,91	38,29	40,35	108,10
4	28,81	3,797	17,877	4,07	22,80	72,49	74,98	115,23
5	28,70	3,813	17,607	4,05	22,90	38,58	66,64	111,51
6	28,53	3,810	17,482	4,07	22,80	53,93	54,71	115,23
7	28,98	3,821	17,328	4,00	22,89	52,83	77,41	106,32
8	26,44	3,804	16,327	4,07	23,08	49,03	66,23	111,09
9	27,97	3,822	16,133	4,04	23,07	70,59	81,01	108,06
10	28,32	3,809	17,159	3,96	22,92	27,69	74,74	101,66
11	27,80	3,814	17,173	4,08	22,93	26,74	78,52	114,40
12	28,29	3,798	17,368	4,02	22,87	14,47	56,01	108,74
13	28,83	3,827	17,039	4,01	22,76	16,22	72,20	109,23
14	27,29	3,803	16,973	4,03	23,06	20,24	56,61	107,14
15	25,90	3,798	16,917	4,09	22,90	6,72	73,99	116,06
16	22,64	3,835	15,139	4,02	22,80	48,89	75,87	109,75
17	27,95	3,835	18,199	4,02	23,07	58,46	75,28	105,94
18	27,53	3,833	16,872	4,09	22,71	32,30	79,26	119,00
19	27,48	3,811	17,693	4,05	22,82	90,39	51,83	112,69
20	30,04	3,846	17,742	4,02	23,03	46,11	50,87	106,42
21	26,71	3,831	17,224	3,98	22,49	63,28	83,31	109,87
22	30,87	3,860	17,497	4,01	22,93	44,72	41,38	106,82
23	28,03	3,854	17,365	3,99	22,80	56,56	70,88	106,44
24	27,29	3,839	17,382	4,05	22,85	90,61	77,43	112,25
25	28,46	3,829	17,203	4,08	22,92	57,29	81,47	114,55
26	26,21	3,843	16,246	4,07	23,05	19,51	87,10	111,60
27	27,34	3,852	18,250	4,02	22,90	55,02	79,05	108,32
28	26,43	3,823	17,312	3,99	22,85	80,60	82,20	105,74
29	27,66	3,843	16,630	4,09	23,15	66,13	78,05	112,34
30	30,69	3,836	17,882	4,01	23,06	20,39	24,35	104,96
$\bar{\sigma}$	27,97	3,827				48,60	67,02	110,01
S^2	1,62	0,020				22,87	15,62	3,82
\bar{S}	0,30	0,004				4,18	2,85	0,70

Tabela D.4: Constantes de mola obtidas pelo ensaio de compressão e calculadas para o lote B.4, sinterizado em 1550°C.

N	H(mm)	$\rho_s(\text{g/cm}^3)$	m(g)	d(mm)	$D_0(\text{mm})$	F(N)	$K_c(\text{N/mm})$	$K_{cal}(\text{N/mm})$
1	31,73	3,743	17,044	4,12	23,20	26,31	32,56	104,99
2	33,09	3,760	17,196	4,12	23,33	55,68	40,38	103,24
3	34,88	3,747	17,483	4,13	23,59	39,46	28,48	100,84
4	33,31	3,719	17,205	4,12	23,40	31,13	30,52	102,32
5	33,99	3,747	17,296	4,13	23,61	52,10	22,99	100,58
6	33,26	3,709	17,439	4,15	23,38	9,79	23,7	105,60
7	34,21	3,739	17,050	4,12	23,61	35,44	27,7	99,61
8	33,77	3,751	16,930	4,14	23,17	43,48	26,62	107,46
9	34,66	3,734	17,187	4,17	23,33	15,86	28,74	108,35
10	34,54	3,756	17,242	4,13	23,15	31,06	27,53	106,70
11	33,62	3,753	17,201	4,14	23,25	28,35	30,49	106,35
12	33,76	3,732	17,172	4,11	23,36	34,49	23,54	101,85
13	34,63	3,738	17,018	4,09	23,27	26,45	33,49	101,05
14	33,65	3,748	17,064	4,14	23,34	31,64	24,37	105,13
15	34,52	3,733	17,254	4,17	23,45	24,11	26,62	106,69
$\bar{\sigma}$		3,741				32,36	28,52	104,05
S^2		0,014				12,14	4,73	2,85
\bar{S}		0,004				3,13	1,22	0,74

Tabela D.5: Constantes de mola obtidas pelo ensaio de compressão e calculadas para o lote B.5, sinterizado em 1600°C.

N	H(mm)	$\rho_s(\text{g/cm}^3)$	m(g)	d(mm)	$D_0(\text{mm})$	F(N)	$K_c(\text{N/mm})$	$K_{cal}(\text{N/mm})$
1	31,75	3,807	16,966	4,14	23,06	29,59	43,51	117,46
2	33,3	3,853	16,746	4,11	23,10	29,08	28,32	113,50
3	33,53	3,795	16,647	4,13	23,02	35,37	26,81	116,94
4	33,29	3,800	17,581	4,09	23,14	40,04	27,81	110,73
5	33,57	3,858	17,103	4,07	23,33	2,78		105,95
6	34,29	3,796	17,057	4,08	23,09	13,74	29,38	110,37
7	32,66	3,861	16,744	4,12	22,78	34,86	26,05	119,51
8	32,81	3,813	16,942	4,11	23,22	27,77	25,26	111,75
9	33,26	3,859	16,924	4,09	22,76	17,61	31,2	116,37
10	33,39	3,883	16,874	4,08	23,05	35,44	33,41	110,94
11	34,59	3,821	17,772	4,09	23,16	41,07	31,26	110,45
12	33,44	3,808	17,686	4,11	23,19	27,40	29,26	112,19
13	33,98	3,888	17,199	4,05	22,90	36,32	27,76	109,85
14	35,42	3,888	17,221	4,06	22,84	41,80	32,64	111,81
15	34,14	3,894	17,208	4,08	22,92	42,53	27,34	112,84
$\bar{\sigma}$		3,842				30,36	30,00	112,71
S^2		0,037				11,37	4,70	3,66
\bar{S}		0,010				2,94	1,26	0,95

Tabela D.6: Constantes de mola obtidas pelo ensaio de compressão e calculadas para o lote B.6, sinterizado em 1650°C.

N	H(mm)	$\rho_s(\text{g/cm}^3)$	m(g)	d(mm)	$D_0(\text{mm})$	F(N)	$K_c(\text{N/mm})$	$K_{cal}(\text{N/mm})$
1	32,48	3,911	16,694	3,96	22,91	35,81	24,56	103,10
2	31,04	3,893	16,596	4,02	22,90	41,29	27,50	109,63
3	33,14	3,917	17,238	4,04	22,94	62,11	32,59	111,25
4	33,83	3,911	16,788	3,95	22,80	53,34	36,04	103,54
5	32,78	3,915	16,814	4,04	22,90	36,76	34,10	111,83
6	32,33	3,909	16,711	3,98	22,92	40,04	25,13	105,06
7	28,71	3,892	15,581	3,91	22,82	45,09		99,15
8	33,86	3,899	16,720	3,89	22,86	33,98	28,43	96,63
9	32,5	3,913	16,910	3,96	22,77	37,34	29,55	105,01
10	33,49	3,868	16,333	3,96	23,21	41,94	30,20	99,15
11	33,15	3,883	16,753	3,98	22,83	27,40	35,45	106,30
12	33,92	3,844	16,395	3,99	22,87	49,84	30,60	106,81
13	32,06	3,909	16,777	4,01	22,73	48,81	26,37	111,00
14	31,83	3,905	16,623	3,93	22,85	27,48	29,08	100,80
15	32,83	3,907	16,469	3,96	23,07	44,65	32,96	100,97
$\bar{\sigma}$		3,898				41,72	30,18	104,68
S^2		0,020				9,40	3,67	4,82
\bar{S}		0,005				2,43	0,98	1,24

Tabela D.7: Constantes de mola obtidas através de diferentes métodos para o lote B.7, sinterizado em 1550°C.

N	H(mm)	$\rho_s(\text{g/cm}^3)$	m(g)	d(mm)	$D_0(\text{mm})$	f(Hz)	F(N)	$K_c(\text{N/mm})$	$K_f(\text{N/mm})$	K_{cal}
1	30,18	3,754	15,989	3,98	22,93	1100	9,00	44,92	77,39	94,66
2	24,07	3,734	12,817	4,02	22,97	1300	72,65	58,98	86,64	96,74
3	29,96	3,739	15,327	4,01	23,13	1090	25,13	46,72	72,84	93,81
4	29,49	3,772	15,334	4,06	23,29	1120	56,92	51,07	76,94	97,82
5	28,61	3,754	14,929	4,05	23,03	1140	87,08	66,50	77,61	100,18
6	28,53	3,753	15,407	4,03	23,01	1100	35,40	58,52	74,57	97,20
7	29,73	3,749	15,274	4,04	23,34	1110	5,61	31,59	75,27	95,29
8	29,43	3,733	16,139	4,03	23,39	1040	16,56	36,68	69,82	89,83
9	24,98	3,730	14,057	4,08	23,03	1210	46,29	56,08	82,32	95,32
10	27,36	3,759	15,514	4,09	23,40	1100	45,85	38,96	75,09	90,87
11	25,19	3,739	13,725	3,97	23,15	1220	15,12	45,65	81,71	93,85
$\bar{\sigma}$		3,747					37,78	48,70	77,29	95,05
S^2		0,013					26,73	10,67	4,74	2,99
\bar{S}		0,004					8,06	3,22	1,37	0,90

Tabela D.8: Constantes de mola obtidas através de diferentes métodos para o lote B.8, sinterizado em 1600°C.

N	H(mm)	$\rho_s(\text{g/cm}^3)$	m(g)	d(mm)	$D_0(\text{mm})$	f(Hz)	F(N)	$K_c(\text{N/mm})$	$K_f(\text{N/mm})$	K_{cal}
1	23,49	3,818	11,984	3,96	23,26	1400	6,04	35,69	93,96	94,32
2	21,79	3,901	12,663	3,94	23,33	1370	39,74	43,45	95,07	91,60
3	24,05	3,970	12,926	3,97	23,23	1320	30,09	63,36	90,09	95,64
4	24,46	3,966	13,943	3,94	23,18	1260	24,34	56,3	88,54	93,39
5	24,72	3,940	13,099	4,00	23,35	1300	76,70	64,61	88,55	97,05
6	24,30	3,894	11,845	4,04	23,09	1440	14,86	60,96	98,25	104,45
7	24,08	3,884	12,885	3,95	23,3	1320	24,84	51,66	89,81	92,89
8	24,29	3,875	13,647	3,92	23,36	1280	68,35	62,14	89,44	89,41
9	25,15	3,902	13,320	3,97	23,15	1300	53,70	45,18	90,04	96,64
10	22,95	3,817	13,483	4,02	23,09	1290	86,18	77,33	89,74	102,39
11	27,78	3,776	15,126	4,01	23,13	1120	75,47	59,79	75,90	100,85
12	25,69	3,761	14,304	3,91	23,36	1200	91,71	61,62	82,39	88,50
13	29,38	3,775	15,547	3,98	23,32	1070	10,70	47,76	71,20	95,50
14	24,06	3,763	12,148	4,00	23,29	1380	33,20	40,73	92,54	97,81
15	30,28	3,809	15,695	3,98	23,17	1070	49,51	43,38	71,88	97,36
$\bar{\sigma}$		3,857					45,70	54,26	87,16	95,85
S^2		0,073					28,37	11,38	8,19	4,48
\bar{S}		0,019					7,33	2,94	2,11	1,16

Tabela D.9: Constantes de mola obtidas através de diferentes métodos para o lote B.9, sinterizado em 1650°C.

N	H(mm)	$\rho_s(\text{g/cm}^3)$	m(g)	d(mm)	$D_0(\text{mm})$	f(Hz)	F(N)	$K_c(\text{N/mm})$	$K_f(\text{N/mm})$	K_{cal}
1	30,14	3,918	15,901	3,94	22,88	1160	19,02	71,06	85,58	100,15
2	28,20	3,907	15,279	3,97	22,79	1190	63,65	54,15	86,55	104,46
3	26,76	3,918	15,110	3,93	22,92	1210	43,36	69,98	88,49	98,62
4	26,35	3,919	14,976	3,99	22,67	1220	65,51	71,58	89,16	108,29
5	25,29	3,919	15,990	3,95	22,35	1180	36,74	56,54	89,06	108,54
6	27,26	3,921	15,372	3,97	22,67	1190	81,51	64,5	87,07	106,13
7	26,67	3,919	15,989	3,94	22,82	1160	55,26	66,38	86,06	100,94
8	28,67	3,921	15,599	4,00	22,66	1190	9,37	41,96	88,36	109,52
9	28,87	3,918	15,818	3,98	22,78	1160	23,98	33,92	85,14	105,66
10	28,21	3,920	15,660	4,02	22,47	1180	100,46	61,22	87,22	114,59
11	28,98	3,918	16,019	3,99	22,84	1140	10,49	51,18	83,27	105,89
12	28,18	3,919	15,843	3,95	22,65	1160	100,32	54,61	85,27	104,29
13	29,71	3,916	15,497	4,01	22,81	1180	57,46	73,53	86,31	108,45
14	25,57	3,919	15,726	3,98	22,72	1180	31,97	59,19	87,59	106,50
15	25,49	3,922	13,999	3,97	22,89	1300	12,04	48,6	94,63	103,10
16	27,28	3,923	15,260	3,96	23,00	1200	48,71	55,97	87,90	104,05
17	27,77	3,852	15,669	4,01	22,79	1170	24,66	79,54	85,80	100,61
$\bar{\sigma}$		3,911					46,15	59,64	88,63	105,28
S^2		0,021					29,38	11,95	6,28	4,00
\bar{S}		0,005					7,12	2,90	1,48	0,97

Apêndice E

Curvas de Ajuste aos Dados de Porosidade

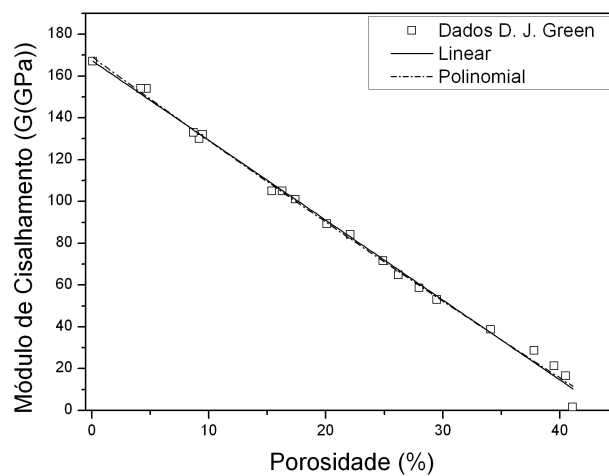


Figura E.1: Ajuste linear e polinomial aos dados experimentais de D. J. Green. Adaptado da referência [55].

Tabela E.1: Dados experimentais obtidos por D. J. Green para alumina policristalina sinterizada em diferentes temperaturas. Adaptado da referência [55].

Porosidade (%)	G(GPA)
41,1	1,48
40,5	16,5
39,5	21,3
37,8	28,6
34,1	38,7
29,5	53,0
28	58,6
26,2	64,7
24,9	71,5
22,1	84,1
20,1	89,3
17,4	101
16,3	105
15,4	105
9,5	132
9,2	130
8,7	133
4,7	154
4,2	154
0,1	167

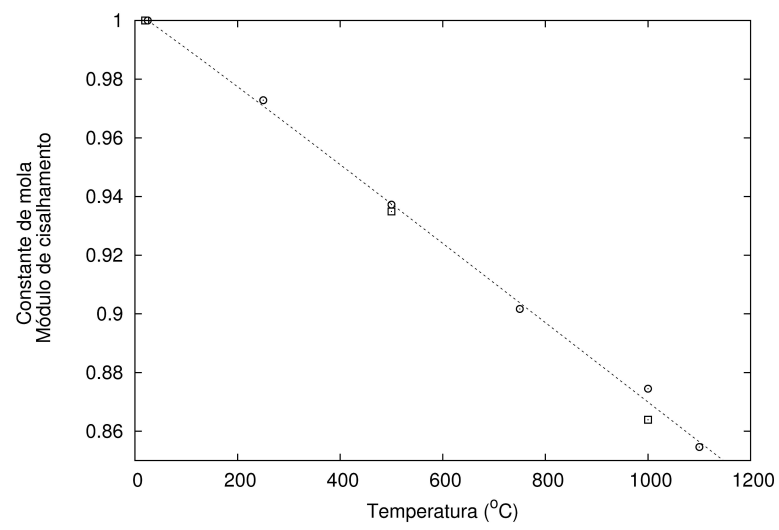


Figura E.2: Constante da mola (K) e módulo de cisalhamento (G) de uma mola de alumina sinterizada em 1600°C , ambos normalizados em relação aos seus respectivos valores à temperatura ambiente.