

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

Efeito das variáveis de processamento em misturas de alumina com ligantes orgânicos usadas na moldagem por injeção em baixa pressão

Pedro Antonio Ourique

Caxias do Sul
2012

Pedro Antonio Ourique

Efeito das variáveis de processamento em misturas de alumina com ligantes orgânicos usadas na moldagem por injeção em baixa pressão

Dissertação realizada sob orientação da Prof^a. Dr^a. Janete E. Zorzi e co-orientação do Prof. Dr.-Ing. Robinson Carlos Dudley Cruz 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
Abril, 2012

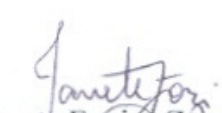
"Efeito das variáveis de processamento em misturas de alumina com ligantes orgânicos usadas na moldagem por injeção em baixa pressão".

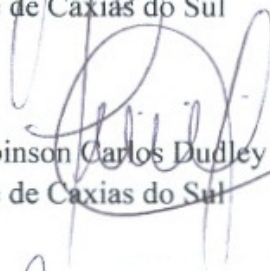
Pedro Antonio Ourique


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, 13 de abril de 2012.

Banca Examinadora:



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


Prof. Dr. Robinson Carlos Dudley Cruz (co-orientador)
Universidade de Caxias do Sul


Dr. José Vitório Emiliano
Qualitech - Qualidade e Tecnologia Ltda.


Prof. Dr. Otávio Bianchi
Universidade de Caxias do Sul


Prof. Dra. Janaina da Silva Crespo
Universidade de Caxias do Sul


Prof. Dr. Carlos Alberto Costa
Universidade de Caxias do Sul

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

O93e Ourique, Pedro Antonio, 1974-
Efeitos das variáveis de processamento em misturas de alumina
com ligantes orgânicos usadas na moldagem por injeção em baixa
pressão / Pedro Antonio Ourique. - 2012.
xiii, 93 f. : il. ; 30 cm.

Dissertação (Mestrado) – Universidade de Caxias do Sul,
Programa de Pós-Graduação em Materiais, 2012.
“Orientação: Prof.^a Dr.^a Janete E. Zorzi, co-orientação: Prof.
Dr.-Ing Robinson Carlos Dudley Cruz”

1. Moldagem por injeção em baixa pressão. 2. Óxido de
alumínio. 3. Reologia. 4. Cerâmica. I. Título.

CDU 2.ed.: 666.3.032.6

Índice para o catálogo sistemático:

1. Moldagem por injeção em baixa pressão	666.3.032.6
2. Óxido de alumínio	666.762.11
3. Reologia	532.135
4. Cerâmica	666.3

Catalogação na fonte elaborada pela bibliotecária
Cleoni Cristina G. Machado CRB - 10/1355

Agradecimentos

Agradeço a meus orientadores, Prof^a. Dr^a. Janete Eunice Zorzi e Prof. Dr.-Ing. Robinson Carlos Dudley Cruz pela amizade, dedicação, empenho e paciência em auxiliar-me nesta tarefa.

Agradeço ao Prof. Dr. Cláudio Antonio Perottoni pela amizade e pelos ensinamentos.

Agradeço aos meus colegas pela amizade sincera e colaboração neste trabalho, em especial a Arthur Susin Neto, Camila Araújo de Figueirêdo, Fernanda Miotto, Gustavo Ramos, Rodrigo Antonio Barbieri, Renan Fidel L. Lorenzi e Sérgio Graniero Echeverrigaray.

Agradeço ao bolsista de iniciação científica Matias Scherer Lunkes pela dedicação, responsabilidade e empenho com que sempre conduziu os experimentos que lhe foram solicitados.

Agradeço à fundação que liberou verba para minhas pesquisas, Capes¹.

Aos técnicos e demais funcionários dos Laboratórios da UCS de Polímeros (LPOL); Laboratório de Tecnologias Ambientais (LATAM); Laboratório de Mecânica (LAMEC).

Ao Instituto de Química da UFRGS, pelo empréstimo do misturador planetário e pelas análises de reologia.

Ao Prof. Dr. Ricardo Vinicius Bof de Oliveira e ao Prof. Dr. Otávio Bianchi, pelo auxílio e orientação no momento das análises de reologia.

¹ Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior

Sumário

Resumo	xi
<i>Abstract</i>	xiii
1 Introdução	1
2 Materiais cerâmicos	4
2.1 Materiais cerâmicos avançados	4
2.2 Processo de produção de peças de cerâmicas avançadas	5
2.3 Métodos de conformação de peças cerâmicas	6
2.3.1 Moldagem por injeção	7
2.4 Veículo orgânico	11
2.5 Fatores que afetam a qualidade e precisão de peças produzidas por MIBP	16
2.5.1 Distribuição do tamanho de partículas	16
2.5.2 Relação Pó-V.O.	20
2.5.3 Caracterização reológica	26
3 Procedimento experimental	32
3.1 Materiais e métodos	32
3.1.1 Materiais	32
3.1.2 Equipamentos utilizados na preparação das misturas	35
3.1.3 Desaglomeração do pó	37
3.1.4 Coleta das amostras	37
3.2 Análise e caracterização	38
3.2.1 Densidade pelo método de Arquimedes	38

3.2.2 Determinação do tamanho médio de partículas	40
3.2.3 Microscopia óptica	40
3.2.4 Microscopia eletrônica de varredura	40
3.2.5 Análise térmica	41
3.2.6 Medições reológicas	41
3.2.6.1 Ensaio de reologia realizados para investigar a influência do tempo de agitação	41
3.2.6.2 Ensaio de reologia realizados para investigar a influência da cera de carnaúba	42
4 Resultados e discussão	43
4.1 Efeito do processamento	43
4.2 Efeito da composição	53
4.2.1 Ácidos carboxílicos	53
4.2.2 Cera de carnaúba	57
Conclusões	61
Referências bibliográficas	63
Apêndice A - Lista de abreviaturas e símbolos	68
Apêndice B - Cálculo da taxa de cisalhamento dos equipamentos	72
Apêndice C - Ensaio para a determinação da região de viscoelasticidade linear	77

Lista de Figuras

2.1	Fluxograma do processo de produção de peças cerâmicas. Adaptado de referência [8]	6
2.2	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 [11]	8
2.3	Solução 3% em massa de poliestireno em tolueno, com diferentes massas moleculares. Adaptado da referência [17]	12
2.4	Componentes orgânicos empregados no V.O. utilizado para MIBP [1]	15
2.5	Histograma da distribuição de tamanho de partícula de água atomizada com aço inoxidável, em que a quantidade é mostrada em cada intervalo de tamanho <i>versus</i> o tamanho de partícula. Adaptado da referência [11]	17
2.6	Distribuição de tamanho de partícula cumulativo correspondente aos dados do histograma da Fig. 2.4. Aqui a percentagem de partículas, em massa menor do que um dado tamanho é traçada <i>versus</i> o tamanho de partícula numa escala logarítmica. Adaptado da referência [11]	17
2.7	Demonstração dos três tamanhos de partículas principais D_{10} , D_{50} , e D_{90} , e sua determinação a partir dos pontos 10, 50 e 90% sobre a distribuição de tamanho de partícula cumulativo. Adaptado da referência [11]	18
2.8	A proporção de pó maiores e menores na mistura que vai produzir viscosidade mínima em uma gama de cargas de sólido. Adaptado da referência [15]	19

2.9	Três situações possíveis em uma mistura de pó-ligante: a) excesso de ligante, b) concentração crítica de ligante, e c) vazios devido ao excesso de pó; adaptado da referência [11]	20
2.10	Densidade e viscosidade <i>versus</i> percentual em peso de sólidos, correlacionando o pico de densidade com a carga crítica de sólidos e com o ponto onde a viscosidade se torna efetivamente infinito. Adaptado da referência [11]	25
2.11	Características reológicas de fluidos viscosos. Adaptado da referência [15]	27
2.12	Viscosidade <i>versus</i> taxa de cisalhamento para um fluxo tixotrópico. Adaptado da referência [31]	28
2.13	O significado do índice da lei de potências, <i>n</i> . Adaptado da referência [15]	29
3.1	Esquema do misturador planetário composto por uma batedeira KitchenAid K45ss e um recipiente aquecido por uma manta aquecedora	35
3.2	Representação esquemática de injetora de baixa pressão Peltsman MIGL-33. Adaptado do catálogo do fabricante do equipamento (<i>Peltsman, USA</i>)	36
3.3	Aparato para determinação da massa aparente: 1 – placa para suportar o béquer; 2 – haste para suportar o copo porta amostra; 3 – copo porta amostra; 4 – béquer. [Foto: Janete E. Zorzi]	39
4.1	Distribuição do tamanho das partículas da ACR (--) e da AD (—)	44
4.2	Variação das densidades a verde (ρ_v) e sinterizadas (ρ_s), em g/cm^3 , das amostras misturadas por 40 h na injetora (com vácuo), em função das condições de processamento: (1) ACR e (2) AD	45
4.3	Microestrutura das amostras sinterizadas a 1600 °C/2h, polidas e atacadas termicamente a 1450 °C/0,5h. a) ACR e b) AD	46

4.4	Variação da densidade <i>versus</i> tempo de agitação para: (Δ) injetora com AD e vácuo, (\otimes) misturador externo com AD e vácuo, (\bullet) misturador externo com AD e sem vácuo e (\circ) misturador externo com ACR e sem vácuo	47
4.5	Imagem obtida por microscopia óptica (50x) da superfície de fratura a verde da ACR injetada sem vácuo, após 60 h de mistura	48
4.6	Viscosidade complexa <i>versus</i> frequência angular para (Δ) a injetora e (\bullet) o misturador externo com 20 h de mistura para a ACR e sem vácuo	49
4.7	Módulos de armazenamento (G') (símbolos cheios) e de perda (G'') (símbolos vazados) <i>versus</i> frequência angular, na injetora, com AD e com vácuo, para tempos de agitação iguais a 1 hora (\blacktriangle ; \triangle); 10 horas (\blacksquare ; \square); 20 horas (\bullet ; \circ); 50 horas (\blacklozenge ; \lozenge); 70 horas (\blacktriangledown ; \triangledown) e 100 horas (\star ; \star)	50
4.8	Viscosidade complexa <i>versus</i> frequência angular para injetora, com AD e com vácuo, para tempos de agitação iguais a 1 hora (Δ); 10 horas (\square); 20 horas (\circ); 50 horas (\diamond); 70 horas (∇) e 100 horas (\star)	52
4.9	Viscosidade complexa <i>versus</i> tempo de agitação para injetora, com AD e com vácuo para frequência angular ω de 10 rad/s	53
4.10	TGA das misturas preparadas com ácido oleico e ácido esteárico (---), ácido oleico (--) e ácido esteárico (—)	54
4.11	Módulos de armazenamento G' (símbolos cheios) e de perda G'' (símbolos vazados) <i>versus</i> frequência angular ω , para suspensões contendo ácido esteárico (\bullet ; \circ); ácido oleico (\blacktriangle ; \triangle) e ácido esteárico e oleico (\blacksquare ; \square)	55
4.12	Viscosidade complexa η^* <i>versus</i> frequência angular ω , para suspensões contendo ácido esteárico (\circ), ácido oleico (Δ) e ácido esteárico e oleico (\square)	56

4.13	Módulos de armazenamento G' (símbolos cheios) e de perda G'' (símbolos vazados) <i>versus</i> frequência angular ω , para percentual em massa de cera de carnaúba nos ligantes de 0 % (\blacktriangle ; \triangle); 5 % (\blacksquare ; \square); 10 % (\bullet ; \circ) e 15 % (\blacklozenge ; \lozenge)	57
4.14	Média aritmética dos módulos de armazenamento G' (\bullet) e de perda G'' (\circ) <i>versus</i> percentual de cera de carnaúba presente no V. O	58
4.15	Viscosidade complexa η^* <i>versus</i> frequência angular ω , para percentual em massa de cera de carnaúba nos ligantes de 0 % (\triangle); 5 % (\square); 10 % (\circ) e 15 % (\diamond)	59
4.16	Viscosidade complexa η^* <i>versus</i> percentual mássico de cera de carnaúba, para frequência angular ω de 10 rad/s	60
B.1	a) Esquema da pá e do eixo planetário; b) sentido de rotação e raio, sendo R = raio do eixo planetário, r = raio da pá agitadora, ω_R = velocidade angular do eixo planetário e ω_r = velocidade angular da pá agitadora	72
B.2	a) Menor distância entre a pá e o recipiente e b) maior distância entre a pá e o recipiente	76
C.1	Módulos de armazenamento G' <i>versus</i> tensão de cisalhamento τ , para tempos de agitação iguais a 1 h (\blacktriangle); 10 h (\blacksquare); 20 h (\bullet); 50 h (\blacklozenge); 70 h (\blacktriangledown) e 100 h (\blackstar)	77
C.2	Módulos de armazenamento G' <i>versus</i> tensão de cisalhamento τ , para diferentes modificadores de superfície	77
C.3	Módulos de armazenamento G' <i>versus</i> tensão de cisalhamento τ , para diferentes percentuais de cera de carnaúba	78

Lista de Tabelas

2.1	Principais diferenças entre os processos de moldagem em alta pressão e baixa pressão. Adaptado da referência [16].....	11
3.1	Componentes utilizados na composição da suspensão para MIBP	33
3.2	Nome e composição das suspensões para MIBP, utilizando ácido oleico e/ou esteárico como modificador de superfície	34
3.3	Nome e composição das suspensões para MIBP, contendo diferentes percentuais de cera de carnaúba	34
3.4	Taxa de cisalhamento do misturador planetário e da injetora	37
4.1	Medidas de densidade de amostras preparadas na injetora após 40 h de mistura e com vácuo	45

Resumo

A moldagem por injeção em baixa pressão (MIBP) é uma técnica que já vem sendo empregada na produção de peças cerâmicas com formas e geometrias complexas. A composição e a homogeneidade da mistura de ligantes orgânicos e pós cerâmicos, são fatores determinantes que devem ser controlados para minimizar a formação de imperfeições no processamento do *feedstock*² para MIBP. Defeitos típicos de processamento por MIBP, como bolhas de ar e aglomerados, geram gradientes de densidade nas misturas, que após conformadas, possuem poucas possibilidades de remoção. Essas imperfeições comprometem o desempenho dos produtos obtidos por essa técnica. Sendo assim, este trabalho tem por objetivo avaliar a influência que variáveis de processo, tais como o tipo de misturador, o uso ou não de vácuo durante o processamento e o tempo de mistura, exercem na densidade aparente das amostras a verde. Também foi analisada a influência que a distribuição do tamanho de partículas, os modificadores de superfície e o percentual de cera de carnaúba exercem no comportamento reológico dessas misturas. Para tanto, usou-se alumina submicrométrica (como recebida ou desaglomerada), foi adicionada a uma mistura fundida de ligantes (a base de parafina, ceras e aditivos) e processada em dois tipos diferentes de misturadores, com e sem o auxílio de vácuo. Além disso, foram preparadas misturas variando-se a composição, trocando o modificador de superfície utilizado ou alterando o percentual de cera de carnaúba presente no veículo orgânico (V.O.). Foi observada a presença de aglomerados na alumina como recebida, possivelmente gerados durante a etapa de calcinação. Também foi observado que o tipo de misturador e a aplicação ou não de vácuo

² Mistura usada para moldagem por injeção composta por ligante (polímeros ou ceras) e pó cerâmico.

durante a etapa final do processamento tem grande influência na densidade das amostras a verde, bem como na viscosidade do *feedstock* para a injeção. Além disso, observou-se que a composição com dois modificadores de superfície (ácido oleico e ácido esteárico) apresenta viscosidade menor do que quando se usa um único agente modificador de superfície. Finalmente, foi observado que a adição de cera de carnaúba diminui exponencialmente a viscosidade das amostras a verde, abrindo assim a possibilidade de aumentar o percentual de sólidos ou diminuir o tempo de processamento, o que pode auxiliar na redução de custos na produção de peças cerâmicas utilizando o método de moldagem por injeção em baixa pressão.

Palavras-chave: Moldagem por injeção em baixa pressão, cerâmicas, cera de carnaúba, densidade a verde, reologia, processamento.

Abstract

Low-pressure injection molding (LPIM) is a technique that has been used in the production of ceramic parts with complex shapes and geometries. The composition and homogeneity of the mixture of ceramic powder and organic binders are determining factors that must be controlled to minimize the defect formation in LPIM parts. Typical defects generated in LPIM processing, such as bubbles and agglomerates, form density gradients in the mixtures, that after molded, have a low probability of removal. These imperfections compromise the performance of the products obtained by this technique. Therefore, this work aims to evaluate the influence of process variables (such as mixers, the use or not of vacuum during the processing and mixing time), on the apparent density of green samples. It was also evaluated the influence of particle size distribution, the surface active agents and the percentage of carnauba wax on the rheological behavior of these mixtures. For that, purpose submicrometric alumina (as received and deagglomerated), was added to a molten binder mixture (based on paraffin wax and additives) and processed in two different mixers, with and without vacuum assistance. Furthermore, mixtures were prepared varying the composition, changing the surface active agent used or modifying the percentage of carnauba wax presents in the organic vehicle (O.V.). It was observed the presence of alumina agglomerates in the powder as received, possibly generated during the calcination step. It was also observed that the kind of the mixer and the application or not of vacuum during the final stage of process has a great influence on the density of green samples, as well as in the viscosity of feedstock for injection. Furthermore, it was observed that the mixture with two surface active agents (oleic acid and stearic acid) presents lower viscosity than only one surface active agent.

Finally, the addition of carnauba wax reduces exponentially the viscosity of feedstock, allowing the possibility to increase the percentage of solids or reduce the time of processing, which can help in the production cost reduction of ceramic parts using the low-pressure injection molding method.

Key words: *Low-pressure injection molding, ceramics, carnauba wax, green density, rheology, processing.*

Capítulo 1

Introdução

A moldagem por injeção é uma das técnicas mais adequadas para conformação de peças cerâmicas com geometria complexa. Dependendo do tipo de equipamento utilizado (alta ou baixa pressão), o processo de conformação por injeção pode variar tanto na preparação, como no tipo de mistura a que se submetem os ligantes e o pó cerâmico.

Na moldagem por injeção em baixa pressão (MIBP), diferentemente do processo que utiliza alta pressão, a mistura pode ser feita na própria injetora, a temperatura e a pressão de injeção são consideravelmente menores (0,2 a 0,6 MPa) em comparados com as pressões exigidas pelo processo de moldagem por injeção em alta pressão (tipicamente maiores que 50 MPa); isto faz com que os moldes sofram menor desgaste [1-3]. A injetora de baixa pressão é basicamente um tanque aquecido, onde o material é misturado por uma batedeira planetária e está conectado a uma bomba de vácuo para desaeração durante a mistura [1].

Após a mistura estar completa, é realizada a injeção das peças cerâmicas, seguida da extração dos ligantes e sinterização. O fato da mistura de ligantes e pó cerâmico possuir baixa viscosidade (ligantes à base de ceras), faz com que sejam necessárias pressões muito menores para a injeção [1, 2]. O sistema ligante, também chamado veículo orgânico (V.O.), que é uma mistura de vários componentes em geral orgânicos, tem forte influência no empacotamento das partículas, formação de aglomerados, reologia da mistura, conformação, extração dos ligantes, precisão dimensional, defeitos e características químicas.

Neste sistema, tipicamente os ligantes orgânicos e auxiliares de processo, que fazem parte do veículo orgânico, são primeiramente aquecidos no tanque da injetora e, após

fundirem, é acrescentado o pó cerâmico (desumidificado) aos poucos, sempre com agitação, fazendo-se vácuo de tempos em tempos [1].

Fatores importantes no processo de MIBP, como a distribuição de tamanho de partículas do pó e utilização de vácuo, podem minimizar o tempo de mistura e acelerar o processo de fabricação. Além disso, o fato do *feedstock* utilizado na MIBP ser misturado dentro do tanque da injetora, eleva o tempo gasto no processamento das peças cerâmicas.

Portanto, este trabalho tem por objetivo avaliar as variáveis de processamento, tais como o tipo de misturador utilizado, o uso de vácuo e o tempo de mistura exercem sobre a densidade a verde e o comportamento reológico do *feedstock*. Deste modo, são indicadas quais as melhores condições de processamento que levam a uma mistura com baixa viscosidade, alta fração de sólidos e densidade a verde elevada.

Após, estes parâmetros foram utilizados para conformar as amostras que foram utilizadas na avaliação das variáveis que estão ligadas à composição da mistura, tais como a distribuição do tamanho de partículas, o modificador de superfície e o percentual de cera de carnaúba. Estas foram avaliadas através de seu comportamento reológico e através de medidas de densidade das peças sinterizadas.

Para um melhor entendimento do contexto deste trabalho, são abordadas no Capítulo 2, as propriedades e aplicações dos materiais cerâmicos avançados. Na sequência foi feita uma descrição sucinta da moldagem por injeção, além de fazer um comparativo entre as técnicas de moldagem por injeção utilizando alta ou baixa pressão. Em seguida foram abordados conceitos básicos dos fatores que afetam a qualidade e precisão de peças produzidas por MIBP, tais como veículo orgânico, distribuição de tamanho de partículas e a relação entre o pó e o ligante, além da apresentação dos conceitos básicos da reologia.

No Capítulo 3, são descritos os materiais e métodos utilizados neste trabalho, além dos equipamentos e técnicas utilizados para a confecção e a caracterização das amostras.

No Capítulo 4, são apresentados e discutidos os principais resultados obtidos das análises realizadas.

Finalmente são apresentadas as conclusões deste trabalho, bem como as perspectivas para trabalhos futuros.

Capítulo 2

Materiais cerâmicos

2.1 Materiais cerâmicos avançados

Os materiais cerâmicos compreendem todos os materiais inorgânicos, não metálicos e possuem ligações interatômicas com caráter predominantemente iônico, tendo alguma natureza covalente. A natureza destas ligações explica o fato destes materiais apresentarem, como suas principais propriedades, alta resistência mecânica e elevada dureza, mas por outro lado são frágeis (ausência de ductilidade) e altamente suscetíveis à fraturas.

Estes materiais também apresentam baixa condutividade elétrica e térmica, além de serem quimicamente inertes. Estas propriedades conferem a este tipo de material aplicações em isolamento térmico ou elétrico, em ambientes severos e/ou suscetíveis a altas temperaturas. E ainda, por se tratar de um material biocompatível, é frequentemente utilizado na confecção de próteses cirúrgicas [4, 5].

Para uma melhor caracterização costuma-se dividir as cerâmicas em duas grandes classes:

- Cerâmicas tradicionais: Obtidas de matérias-primas naturais, são processadas por meio de métodos convencionais, tais como, torneamento, extrusão, colagem e prensagem; a queima ocorre em um intervalo de temperatura entre 1.000 °C e 1.250 °C. Seus principais produtos são telhas, tijolos, revestimentos cerâmicos, sanitários e louças de mesa [6].

- Cerâmicas avançadas: Englobam uma gama de materiais que possuem matéria-prima sintética, grande controle de processo, sinterização das peças em temperaturas superiores a 1.500 °C e principalmente, um rigoroso controle de microestrutura. Exemplos de cerâmicas avançadas são Al_2O_3 , ZrO_2 , Y_2O_3 , MgO , Si_3N_4 , SiC , B_4C , TiC , TiB_2 , entre outras.

Seus principais produtos são suportes de catalisadores para automóveis, ferramentas de corte, materiais para implantes, isolamento térmico e elétrico, peças para indústria têxtil, entre outros [6].

O pó de cerâmica avançada mais utilizado é o óxido de alumínio (Al_2O_3), um composto químico de alumínio e oxigênio, também conhecido como alumina, esta cerâmica é utilizada em uma enorme variedade de aplicações em função de suas propriedades como elevada dureza, boa estabilidade química e baixo custo, permitindo sua utilização em aplicações termomecânicas. A alumina é produzida principalmente a partir de bauxita tratada através do processo Bayer, sua produção consome cerca de 10% da exploração total de bauxita.

A indústria de refratários é o maior consumidor de alumina, seguido pelas indústrias de abrasivos, porcelanas tecnológicas (incluindo vela de ignição), cerâmica para uso mecânico, eletrônico e químico (catalisadores) [5]. Outra aplicação crescente para este óxido é a produção de peças para máquina de tecelagem, por apresentar baixo desgaste por abrasão e não apresentar oxidação, a alumina é um material adequado para aplicação neste ambiente [1].

2.2 Processo de produção de peças de cerâmicas avançadas

O processo de produção de peças cerâmicas geralmente parte de matéria-prima particulada, sinteticamente preparada por processos químicos. O fluxograma da Fig. 2.1, resume o processo de produção de peças cerâmicas, no qual o pó cerâmico é disperso e homogeneizado através da mistura com auxiliares de processo. Após a conformação o “corpo a verde” apresenta a forma muito próxima da final, embora ainda apresente alta fragilidade

[1]. Na sequência a peça passa para a fase de remoção dos aditivos usados na conformação, a qual pode ser feita por processo térmico ou químico e, após ser queimada em altas temperaturas (sinterização), a peça cerâmica adquire suas propriedades finais, apresentando resistência mecânica e alta dureza, dificultando com isso a sua usinagem e acabamento [7].

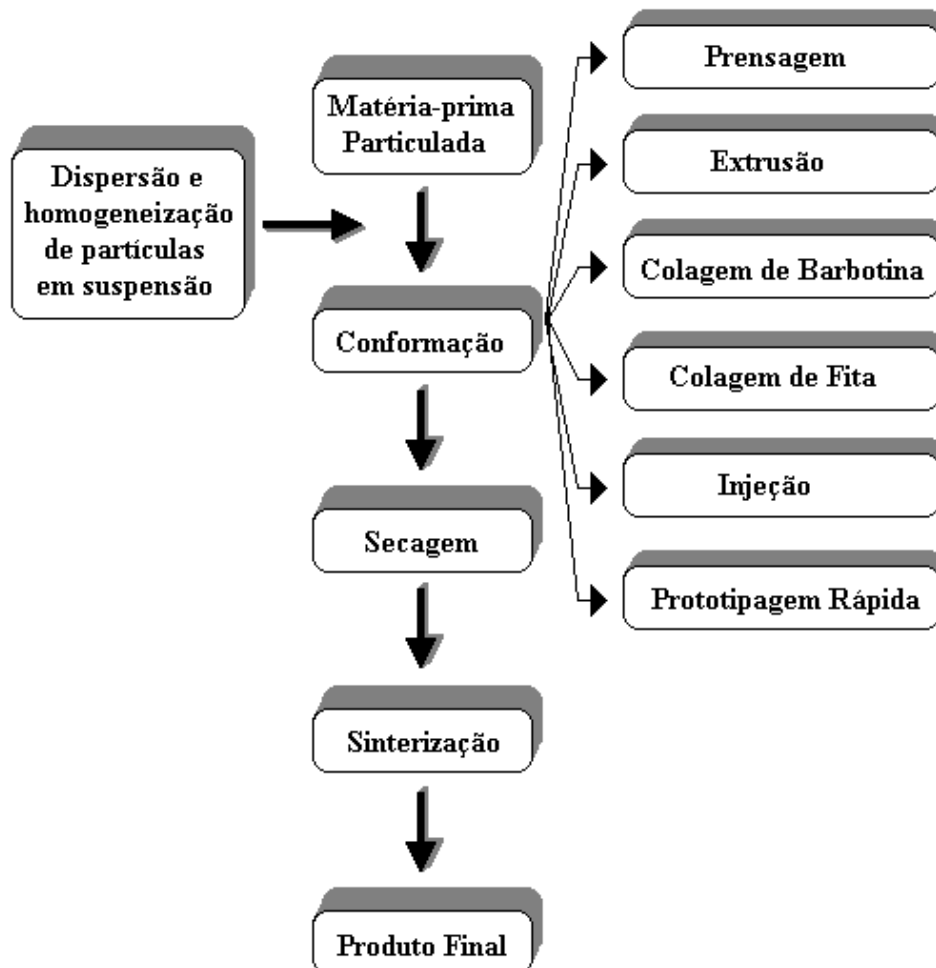


Figura 2.1: Fluxograma do processo de produção de peças cerâmicas. Adaptado de referência [8].

2.3 Métodos de conformação de peças cerâmicas

Existem vários métodos de conformação de peças cerâmicas, entre os mais utilizados estão os que usam pastas, os que utilizam suspensões aquosas e os que utilizam prensagem a

seco [7, 9]. Na sequência será descrito a moldagem por injeção por ser o processo utilizado neste trabalho.

2.3.1 Moldagem por injeção

A moldagem por injeção foi usada primeiramente como um processo de fabricação de peças cerâmica em 1930. Sua aplicação como processo de produção industrial ocorreu a partir de 1937 na fabricação de isoladores para velas automotivas [10].

A técnica de moldagem por injeção de cerâmicas voltou a ser utilizada nas décadas de 1970 e 1980 com a utilização de cerâmicas na produção de componentes de turbinas a gás [10]. Ao mesmo tempo, esta técnica foi sendo desenvolvida para a moldagem por injeção de peças metálicas complexas a partir de pós metálicos. A motivação para o desenvolvimento da moldagem por injeção como um processo de fabricação de peças cerâmicas, está na capacidade de conformar modelos tridimensionais, aumentando-se a complexidade das formas obtidas, além de se produzir peças a verde com formato próximo das dimensões finais [7- 10] .

Este método pode utilizar alta ou baixa pressão. No processo de moldagem por injeção de peças cerâmicas que utiliza alta pressão, o pó cerâmico é processado para se obter o tamanho de partícula, distribuição e morfologia que resultem em uma mistura homogênea. Então, o pó é misturado com o veículo orgânico, geralmente em um misturador aquecido, com alta taxa de cisalhamento, em temperaturas acima do ponto de fusão dos ligantes orgânicos, e posteriormente o material é granulado, conforme a Fig. 2.2.

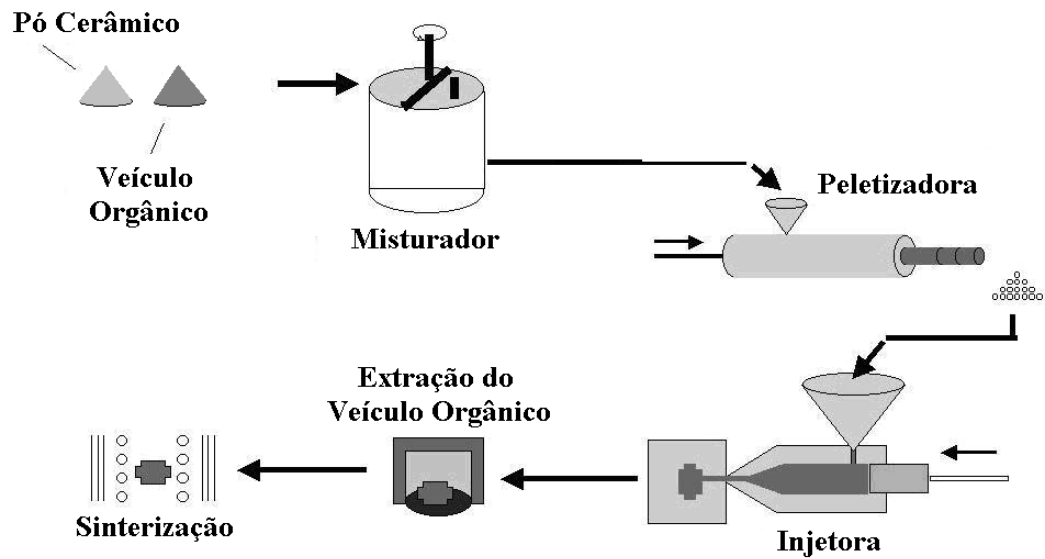


Figura 2.2: Esquema de moldagem por injeção convencional. Pó e aditivos são misturados, fundidos, granulados, e em seguida, colocados na injetora, fundidos novamente e injetados. Adaptado da referência [11].

Em seguida, o material é reaquecido, desta vez na injetora, a uma temperatura na qual o polímero tenha uma viscosidade suficientemente baixa para fluir quando a pressão for aplicada. Após, é injetado sob alta pressão (7 - 150 MPa) na cavidade do molde. A peça moldada é removida do ferramental após resfriar e solidificar [7, 10, 11].

O veículo orgânico é posteriormente removido a partir de processos químicos ou térmicos (*debinding*); este último método utiliza temperaturas em torno de 400 °C. Finalmente, o componente é sinterizado para obter as suas propriedades finais de uma peça cerâmica [11].

Além de ser uma técnica que envolve várias etapas, a moldagem por injeção em alta pressão geralmente utiliza um polímero como ligante principal ou primário (isto é, o ligante em maior quantidade em uma mistura de vários componentes). Por conseguinte, o veículo orgânico para moldagem apresenta elevada viscosidade, o que requer alta pressão na injeção. Como a mistura de material cerâmico e polímeros é muito abrasiva, a injetora e os moldes

devem ser resistentes não só à elevada pressão de injeção, mas também ao desgaste, o que encarece ainda mais o processo. Deste modo, se faz necessária a produção de milhares de peças para que a moldagem por injeção em alta pressão se torne economicamente viável [1, 12, 13].

Uma alternativa para a produção de peças complexas a um custo menor é o processo de moldagem por injeção em baixa pressão (MIBP). Esta técnica foi inventada por Gribovski há aproximadamente 60 anos; neste processo o veículo orgânico é composto basicamente por ceras e polímeros, com baixa massa molar, sendo que a suspensão é geralmente preparada na própria injetora, e as temperaturas de trabalho são baixas em relação à moldagem em alta pressão [1, 10, 13, 14].

Na MIBP o processo é similar ao de moldagem por injeção em alta pressão, com uma diferença fundamental: as pressões empregadas estão na faixa de 0,35 - 0,70 MPa (50 -100 psi) *versus* 7-150 MPa (1000 -10000 psi) para moldagem por injeção em alta pressão [1, 10, 13].

As pressões operacionais mais baixas permitem uma série de outras mudanças significativas nas máquinas e ferramental para MIBP. Uma máquina de MIBP típica consiste de uma bateadeira planetária dupla e um tanque aquecido por resistências elétricas, no qual o pó pode ser misturado com ligantes orgânicos diretamente dentro do tanque, primeiro os ligantes orgânicos são fundidos a cerca de 90 °C, em seguida, o pó cerâmico pré aquecido é adicionado em pequenas quantidades para evitar a formação de aglomerados. Depois, o *feedstock* para moldagem é misturado durante um período de aproximadamente 20 h. O misturador é conectado a um sistema de vácuo para retirar o ar da mistura antes da injeção [1, 10, 13].

Após, o tanque é novamente completado com ar, fornecido por uma rede externa, para forçar a mistura através do canal de injeção até o bico de injeção, onde é posicionado o molde. O processo é semelhante ao de MIBP utilizado na conformação de peças de alumínio, zinco e outros componentes metálicos [1, 10, 13].

Sensores podem ser instalados para controlar e monitorar uma série de funções da máquina: temperatura do tanque, no tubo de injeção e no bico de injeção; tempo e pressão de injeção. Os moldes podem ser produzidos a partir de alumínio, cobre, latão, entre outros, resultando em baixo custo com ferramental e capacidade para fabricar protótipos em períodos mais curtos [1, 10, 13].

Na produção de peças cerâmicas em pequena escala, a MIBP constitui-se em um processo economicamente viável, com baixos custos de equipamento, moldes e produção. Algumas características que tornam este processo atrativo são [1, 10, 15]:

- Menores pressões de injeção resultam em deformações menores do ferramental, que, por sua vez, resultam em alta qualidade e peças livres de defeitos.
- O tanque de mistura da máquina permite uma fácil desaeração da mistura antes da injeção, que é necessária para eliminar vazios internos como bolhas de ar e outros defeitos.
- As menores pressões de injeção reduzem as tensões internas em peças moldadas, resultando em componentes com menos defeitos como trincas após a remoção do ligante.

As pressões operacionais mais baixas permitem que a mistura para a moldagem tenha uma viscosidade relativamente baixa. Isso restringe a escolha de ligantes para aqueles com baixa viscosidade (ceras e polímeros de baixo massa molar) e limita a carga de sólidos em volume a um máximo de 55 a 65% [1, 10, 11].

A Tabela 2.1 faz um comparativo entre os processos de moldagem por injeção em baixa e alta pressão.

Tabela 2.1: Principais diferenças entre os processos de moldagem em alta pressão e baixa pressão. Adaptado da referência [16].

Características	Alta Pressão	Baixa Pressão
Ligante	Termoplásticos	Ceras, Parafinas
<i>Feedstock</i>	($\eta = 100 - 1000 \text{ Pa.s}$)	($\eta = 1 - 10 \text{ Pa.s}$)
Temperatura de Processamento	120 – 200 °C	60 – 100 °C
Pressão de Injeção	> 50 MPa	0,2 – 5 MPa
Custo de Ferramental	alto	baixo
Desgaste de Ferramental	alto	baixo
Extração de Ligantes	> 450 °C	< 250 °C

2.4 Veículo orgânico

O pó cerâmico é adicionado ao veículo orgânico (V.O.) usado para MIBP, e esta mistura deve ser otimizada para apresentar baixa viscosidade, mantendo o conteúdo de sólidos o mais elevado possível. Para o sucesso da produção de peças cerâmicas por MIBP, é necessário o desenvolvimento de uma formulação para o V.O. adequada [2, 3].

Para tanto, é desejável que o V.O. apresente as seguintes características [11, 15]:

- Ter boas propriedades de fluxo;
- Ser estável sob condições de mistura e moldagem;
- Ter boa compatibilidade com os demais componentes da mistura;
- Promover adequada resistência as partes moldadas após a sua extração;
- Deixar um resíduo mínimo depois da sua remoção.

Uma composição típica para a moldagem por injeção consiste de três componentes: um ligante primário, que é o componente majoritário da mistura (cera de parafina por exemplo), um auxiliar de plastificação (cera de carnaúba, cera de polietileno, ésteres), que

possui a função de modificador de fluxo e um auxiliar de processamento (ácido oleico, ácido esteárico), que é um agente molhador entre o pó e o ligante primário.

A composição química do V.O. tem uma grande influência no processo de moldagem por injeção de pó cerâmico. Em geral, este possui vários componentes como polímeros, ceras, dispersantes, lubrificantes, etc [11]. O V.O. deve conter ingredientes que apresentem diferentes pontos de fusão e baixa viscosidade e se comportem de forma diferente durante a decomposição térmica; isto é necessário para evitar problemas como trincas nas peças durante o *debinding* [11, 15].

O V.O. utilizado na moldagem por injeção em alta pressão normalmente é composto por polímeros, escolhidos por conferirem rigidez à peça moldada, especialmente durante a extração dos ligantes. Entretanto, a maior massa molar dos polímeros contribui para o aumento da viscosidade da mistura, como pode-se constatar na Fig. 2.3, a qual apresenta a viscosidade de uma solução de 3% em massa de poliestireno em tolueno, com diferentes massas moleculares.

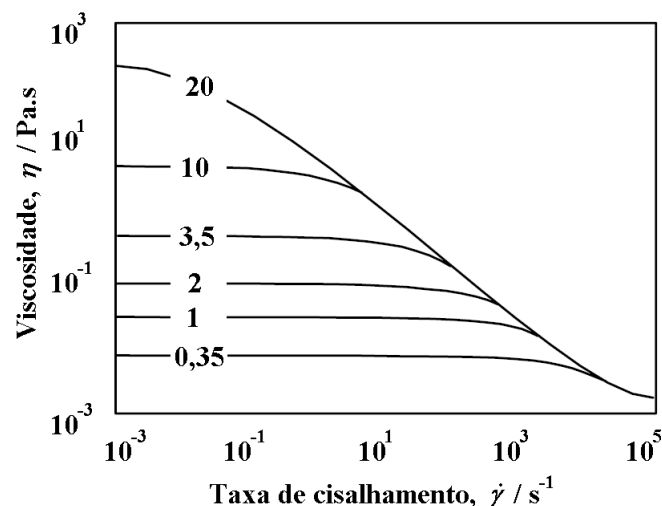


Figura 2.3: Viscosidade em função da taxa de cisalhamento para uma solução 3% em massa de poliestireno em tolueno, com diferentes massas moleculares. Adaptado da referência [17].

Na Fig. 2.3 pode-se ver o aumento da viscosidade com o aumento da massa molar, principalmente em taxas de cisalhamento baixas, o que inviabiliza o uso de ligantes com massa molar elevada no processo de MIBP. Além disso, elevada massa molar dificulta a etapa de remoção dos ligantes em peças espessas, pois o V.O. deve ser removido lentamente, em um processo que requer a gradual formação de canais ao longo da peça. Os canais têm um alto nível de interconectividade e são tortuosos, de tal forma que o ligante fluido percorre uma distância muito maior que a espessura da peça. Além disso, o diâmetro dos canais depende do tamanho das partículas do pó, o que torna o processo de remoção dos ligantes ainda mais complexo para as peças produzidas com pó submicrométrico. Sendo assim, a utilização de ligante com alta massa molar torna o processo de remoção extremamente lento e por consequência mais caro [11, 15].

Na MIBP o ligante principal normalmente é uma cera, que diferentemente de um polímero que possui cadeias longas, são formadas por alcanos e ésteres de cadeia curta. Estas conferem maior isotropia ao V. O., tornando-os ligantes ideais para MIBP; devido à sua baixa massa molar, a viscosidade no V.O. fundido é bem menor do que em *feedstocks* poliméricos [11, 15]. A combinação de diferentes componentes orgânicos na constituição do V.O. confere a este a viscosidade ideal para a MIBP e aumenta a faixa de temperatura na qual ocorre a perda de massa durante o processo de extração dos ligantes [11, 15].

As parafinas podem ser utilizadas como componente principal do V.O. usado na MIBP, por causa de sua grande variedade de massas molares e baixa viscosidade em temperaturas moderadas; segundo a ficha técnica de um fabricante, a uma temperatura de 90 °C a viscosidade varia entre 0,0027 - 0,0050 Pa.s, sua temperatura de fusão varia entre 49 °C - 93 °C, dependendo da massa molar [18]. Outras ceras que podem ser adicionadas ao

V.O. são a cera de polietileno e a cera de carnaúba. A cera de carnaúba consiste em cerca de 85% de alquil ésteres de ácidos graxos alifáticos e aromáticos [19, 20], é usada pela sua dureza e baixa temperatura de fusão, que varia entre 80 °C - 87 °C [19, 20], atuando como lubrificante entre as partículas do pó e entre estas e as paredes do molde (Fig. 2.4). A cera de parafina é uma substância orgânica não polar, enquanto a cera de carnaúba e os ácidos carboxílicos são substâncias orgânicas anfifílicas³. Os óxidos em geral possuem grupos hidroxila ligados na superfície; estes sítios podem reagir com alguns componentes da mistura de ligantes, como os ácidos graxos, que são usados na formulação do V.O. como agente ativador de superfície. Este agente tem um grupo funcional que adere à superfície da partícula através de uma reação ácido-base e uma cadeia molecular orientada se estende para dentro do V.O., servindo como ponte entre o ligante e o pó cerâmico [1, 3, 11, 21].

No processo de moldagem por injeção são utilizados vários modificadores de superfície diferentes, tais como: óleo de peixe, óleo de linhaça, estearato de lítio, estearato de zinco, ácido oleico, ácido esteárico, etc. Como neste trabalho utilizaram-se os ácidos oleico e esteárico, somente estes serão descritos. O ácido esteárico é um ácido carboxílico com uma cadeia de 18 carbonos ($C_{18}H_{34}O_2$) e possui temperatura de fusão em torno de 73 °C; ao adsorver na superfície da partícula reduz o ângulo de contato pela diminuição da energia superficial na interface entre o pó cerâmico e o ligante. Como consequência, a sua adição facilita a mistura do V.O. e atua como lubrificante das paredes do molde [11, 22, 24, 25]. O ácido oleico tem em sua estrutura uma cadeia com 18 carbonos ($C_{18}H_{36}O_2$), assim como o ácido esteárico, com exceção de uma ligação carbono-carbono insaturada, o que reduz a sua

³ Substâncias de origem orgânica ou inorgânica que possuem em suas estruturas químicas uma parte polar e outra apolar.

temperatura de fusão para 16 °C. Tem sido reportado na literatura que a viscosidade das misturas para MIBP diminui com a adição de quantidades crescentes de ácido oleico [25].

A mistura de componentes do V.O. com o pó cerâmico deve apresentar baixa viscosidade com o uso dos modificadores de superfície, que ajudam a tornar estável a dispersão de partículas finas de cerâmica na pasta usada na MIBP. Isto é obtido pela reação das moléculas de ácidos carboxílicos (ácido oleico, esteárico, etc) com os grupos hidroxila na superfície das partículas dos óxidos cerâmicos, aumentando assim a molhabilidade do pó e reduzindo a viscosidade [2, 11, 14, 22].

Os componentes orgânicos da mistura de ligantes utilizada neste trabalho estão representados na Fig. 2.4.

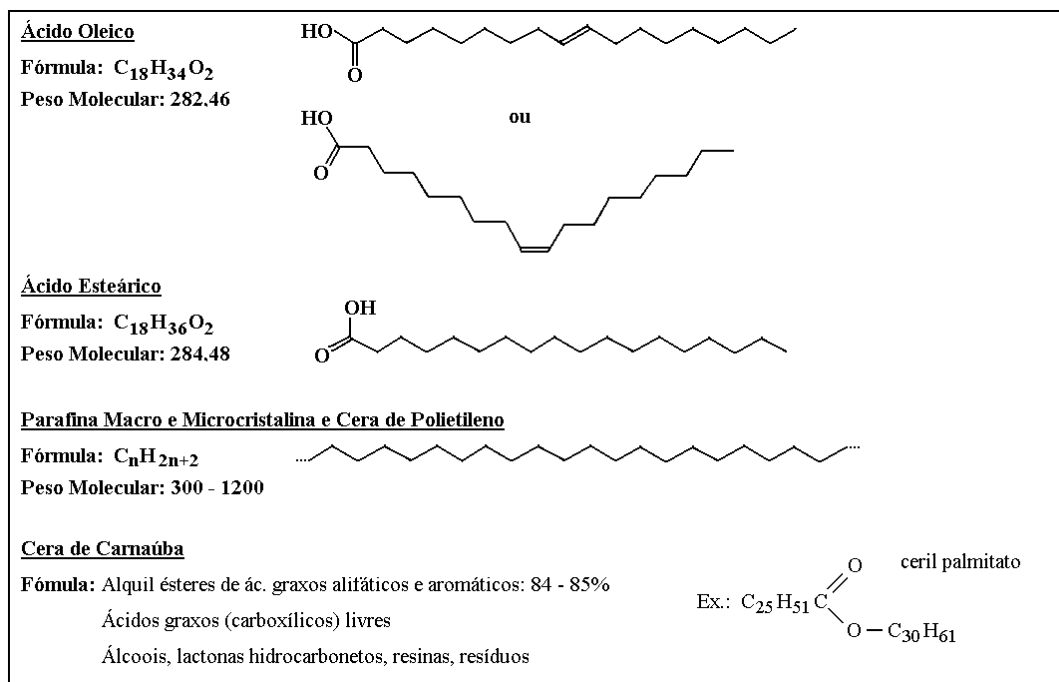


Figura 2.4: Componentes orgânicos empregados no V.O. utilizado para MIBP [1].

A adição da quantidade correta de modificadores de superfície é muito importante para melhorar a dispersão do pó no V.O. fundido, e assim, aumentar o teor de sólidos mantendo

uma boa viscosidade, necessária à moldagem. A aglomeração do pó também é minimizada com a adsorção do modificador de superfície nas partículas [23].

2.5 Fatores que afetam a qualidade e precisão de peças produzidas por MIBP

Na produção de peças cerâmicas com grande área superficial e tolerâncias dimensionais estreitas, utilizando-se a técnica de MIBP, é necessário controlar todos os aspectos que possam gerar defeitos no produto final ou em alguma etapa intermediária envolvida no processo [11, 15]. A seguir serão citados os principais fatores que podem afetar na qualidade de peças cerâmicas produzidas pela MIBP.

2.5.1 Distribuição do tamanho de partículas

Ao trabalhar com um sistema particulado é importante conhecer a distribuição do tamanho de partículas do pó utilizado, bem como a influência do mesmo no comportamento da suspensão e na qualidade das peças produzidas [11, 15, 26, 27]. O uso de partículas aglomeradas dificultam o controle microestrutural das peças finais, por isso é aconselhável a desaglomeração do pó utilizado no processo de moldagem por injeção [26, 27].

Uma das formas utilizadas na literatura científica para representar a distribuição de tamanho de partículas é através de um histograma; gráfico composto por retângulos justapostos em que a base de cada um deles corresponde ao intervalo de classe e a sua altura à respectiva frequência, nestes gráficos o tamanho médio de partículas é representado pela coluna central [7, 11]. A Fig. 2.5 traz o exemplo de um histograma.

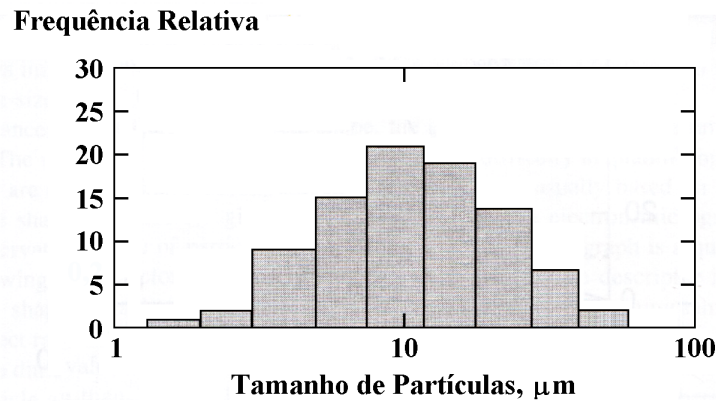


Figura 2.5: Histograma da distribuição de tamanho de partícula de um aço inoxidável atomizado com água, em que a quantidade é mostrada em cada intervalo de tamanho *versus* o tamanho de partícula. Adaptado da referência [11].

Na literatura é comum encontrar os gráficos da distribuição de tamanho de partícula cumulativo. No qual, a frequência acumulada, em qualquer ponto do eixo das abscissas, é definida como a soma das frequências de todos os valores menores ou iguais ao valor correspondente a esse ponto. Neste tipo de gráfico o tamanho médio de partícula ocupa a posição correspondente a 50%. A Fig. 2.6 mostra o gráfico da distribuição de tamanho de partícula cumulativo correspondente ao histograma na Fig. 2.5.

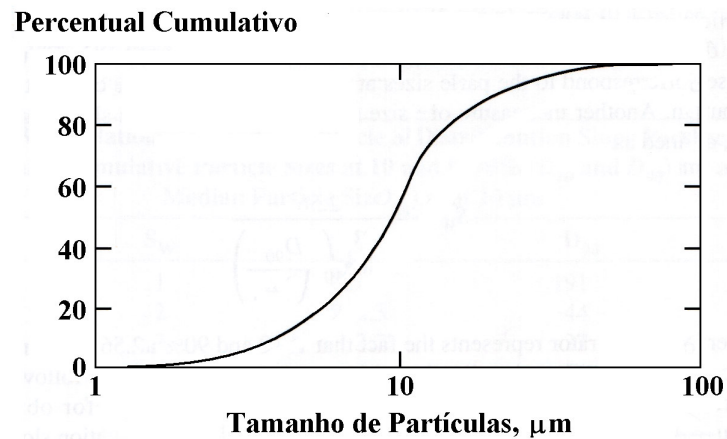


Figura 2.6: Distribuição de tamanho de partícula cumulativo correspondente aos dados do histograma da Fig. 2.3. Aqui a percentagem de partículas, em massa menor do que um dado tamanho é traçada *versus* o tamanho de partícula numa escala logarítmica. Adaptado da referência [11].

Uma preocupação típica neste tipo de representação, é com os três pontos sobre a distribuição, designados como D_{10} , D_{50} , D_{90} , tal como ilustrado na Fig. 2.7; estes pontos correspondem aos tamanhos de partícula a 10, 50, e 90% sobre a distribuição cumulativa.

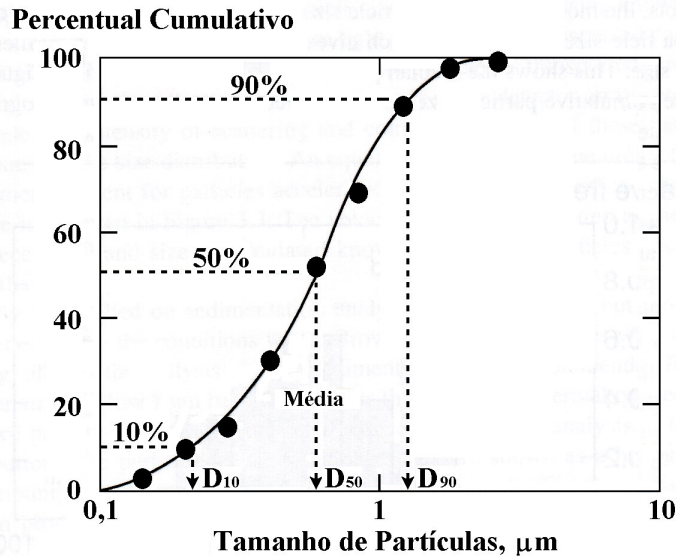


Figura 2.7: Demonstração dos três tamanhos de partículas principais D_{10} , D_{50} , e D_{90} , e sua determinação a partir dos pontos 10, 50 e 90% sobre a distribuição de tamanho de partícula cumulativa. Adaptado da referência [11].

Outra medida da gama de tamanhos é o declive da distribuição cumulativa normal medida pelo parâmetro S_w , na equação 2.1 [7, 11]:

$$S_w = \frac{2,56}{\log_{10}\left(\frac{D_{10}}{D_{90}}\right)} \quad (2.1)$$

onde o índice representa os fatores 10 e 90%, que em uma distribuição Gaussiana, se distanciam 2,56x do desvio padrão. O tamanho de partícula médio D_{50} , e a inclinação de distribuição S_w , são as medidas mais importantes da distribuição de tamanho de partículas do pó. O parâmetro S_w é a inclinação da distribuição cumulativa normal e é semelhante ao coeficiente de variação do desvio padrão. Um valor elevado para S_w corresponde a

distribuição de tamanho de partículas estreita e valores pequenos corresponde a uma distribuição larga [7, 11].

A utilização de diferentes tamanhos de partículas no *feedstock* tem grande influência sobre a viscosidade da suspensão. Na Fig. 2.8 pode-se ver a viscosidade de uma mistura contendo dois tamanhos de partículas diferentes com uma razão de 7:1 (de grosseiro para fino).

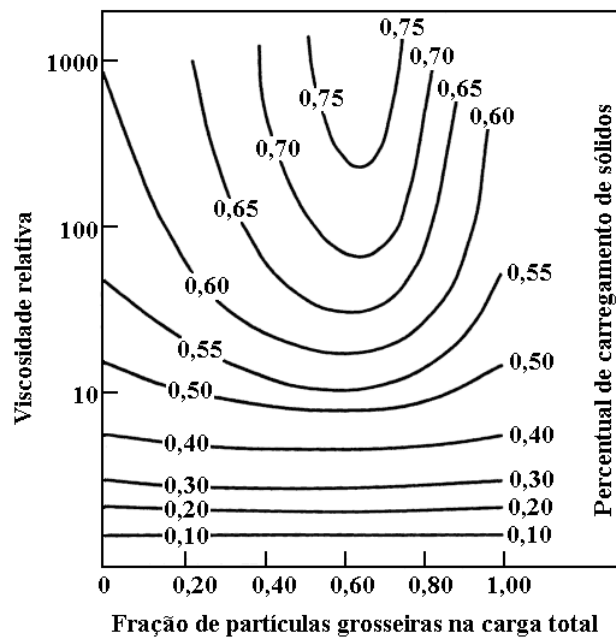


Figura 2.8: Proporção de pó grosseiro e fino na mistura que leva a uma viscosidade mínima em um determinado percentual de carga de sólido. Adaptado da referência [15].

Na Fig. 2.8, observa-se que o volume total de pó sendo dividido em 25% vol de partículas menores e 75% vol de partículas maiores, possibilita obter uma carga de sólidos de aproximadamente 70 % vol no carregamento de sólidos sem um aumento significativo na viscosidade.

2.5.2 Relação Pó-V.O.

A matéria-prima para a moldagem por injeção constitui uma mistura equilibrada de pó e V.O. A proporção de pó e V.O. determina em grande parte o sucesso ou fracasso deste processo. Três situações possíveis são esboçadas na Fig. 2.9.

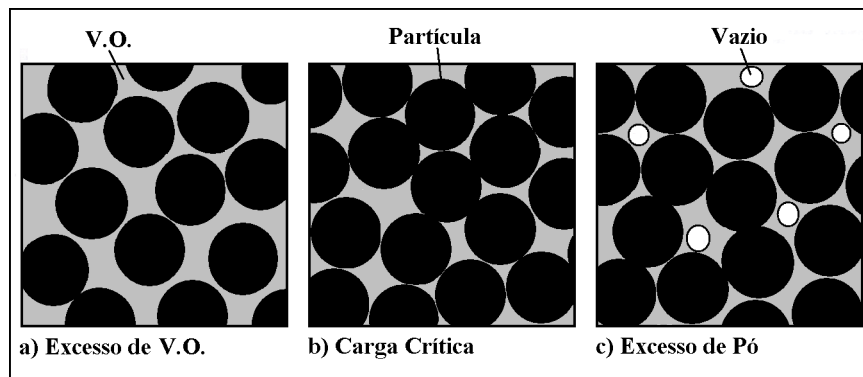


Figura 2.9: Três situações possíveis em uma mistura de pó-V.O.: a) excesso de V.O., b) concentração crítica de V.O., e c) vazios devido ao excesso de pó. Adaptado da referência [11].

Na Fig. 2.9 (a), o excesso de ligante forma uma camada de V.O. entre as partículas da matriz prejudicando a homogeneidade da peça moldada. E ainda, um excesso de V.O. provoca o colapso da peça durante o *debinding*, uma vez que as partículas não possuem contato físico após o V.O. ser removido. Na Fig. 2.9 (b) vê-se que à medida que a concentração de V.O. diminui, uma carga crítica de sólidos é encontrada; além deste valor, a viscosidade torna-se elevada e formam-se vazios na mistura. A maioria das matérias-primas são formuladas com percentual de pó ligeiramente inferior à carga de sólidos crítica. O carregamento de sólidos crítico é a composição em que as partículas são empacotadas tão firmemente quanto possível, sem pressão externa e todo o espaço entre elas é preenchido pelo V.O. Na Fig. 2.9 (c) observa-se excesso de pó, resultando em alta viscosidade e bolhas de ar aprisionadas, que dificultam a moldagem. Com mais pó não se tem V.O. suficiente para evitar espaços vazios o

que dificulta a moldagem. Além disso, esses vazios causam trincas durante o *debinding*, portanto, deve-se evitar tanto a deficiência como o excesso de V.O. na mistura [11, 15, 29].

Assim, tem-se um intervalo de concentração de V.O. adequado para cada pó. A quantidade de V.O. depende do empacotamento das partículas, uma vez que o enchimento de todo o espaço vazio entre as partículas é necessário para manter uma baixa viscosidade. Fatores como a distribuição granulométrica e forma das partículas influenciam a concentração ideal de V.O., além de ser necessário usar um modificador de superfície adequado para preencher o espaço entre o pó e o ligante principal [11, 15, 29].

Para uma melhor compreensão do *feedstock*, é necessário conhecer os conceitos de: carga de sólidos e carga crítica de sólidos.

A carga de sólidos, ϕ , é a razão volumétrica entre o pó e o volume total da mistura pó e V.O. [11, 29], definido pela equação 2.2:

$$\phi = \frac{\frac{W_P}{\rho_P}}{\frac{W_P}{\rho_P} + \frac{W_B}{\rho_B}} \quad 2.2$$

onde W_P e W_B são as frações de peso de pó e ligante, respectivamente, e ρ_P e ρ_B são as densidades do pó e ligante, respectivamente. Frequentemente o carregamento de sólidos é expresso como o percentual volumétrico, sendo um valor próximo de 60% usual para a moldagem por injeção. Comparações volumétricas são úteis na análise de diferentes densidades de pó, mas para a formulação de matéria-prima para a moldagem por injeção é utilizado o percentual em peso [11, 15, 29].

A carga crítica de sólidos é o ponto onde as partículas são empacotadas hermeticamente e todos os espaços vazios entre as partículas são preenchidos com o V.O. É

uma variável de processo determinada experimentalmente que varia com cada sistema pó-V.O. A carga crítica de sólidos corresponde às partículas tocando umas nas outras, de modo que a mistura não apresente vazios, mas possui uma viscosidade muito elevada. Esta situação corresponde à condição b) na Fig. 2.9 e é o pico da densidade da mistura [11, 15, 29].

As misturas com cargas ótimas para a moldagem, possuem percentual em pó menor do que as misturas de pó com carga crítica. Neste ponto, a matéria-prima tem uma viscosidade suficientemente baixa para moldagem por injeção, mas apresenta contato partícula-partícula adequado para assegurar a preservação da forma durante o processamento. Um ligeiro excesso de ligante acima do carregamento de sólidos crítico fornece a lubrificação necessária para a moldagem. A densidade da mistura ρ_M correspondente a cada carga de sólidos depende da densidade do pó ρ_P e da densidade do ligante ρ_B [11, 15, 29].

Se existirem espaços vazios na matéria-prima, a densidade da mistura será menor do que a dada pela Equação 2.3, uma vez que os vazios ocupam o volume, mas não adicionam massa. O pico de densidade experimental ocorre no carregamento de sólidos crítico. No entanto, a moldagem ocorre com um ligeiro excesso de ligante, permitindo um fluxo mais fácil e flexibilidade no ajuste das dimensões finais [11, 15, 29].

$$\rho_M = \phi\rho_P + (1 - \phi)\rho_B \quad 2.3$$

Como visto anteriormente, a matéria-prima é formulada com base no peso. A relação entre peso e volume é obtida através das densidades teóricas dos constituintes. A fração de peso W_P de pó pode ser calculado como:

$$W_P = \frac{\rho_P\phi}{\rho_P\phi + \rho_B(1 - \phi)} \quad 2.4$$

onde ρ_P é a densidade teórica do pó e ρ_B é a densidade teórica do V.O. Uma vez que as frações do peso de pó e V.O. somam uma unidade temos, $W_B = 1 - W_P$. Para estes cálculos, a carga de sólidos e os pesos tem base fracionada [11, 15, 27].

A medida da densidade *versus* composição experimental permite a determinação da carga de sólidos crítica. É o ponto onde a densidade medida se afasta da calculado usando a Equação 2.3, e é a densidade em que a viscosidade aumenta de valor muito rapidamente, impossibilitando a injeção das peças. Em concentrações de pó superiores ao carregamento crítico, a densidade cai abaixo da densidade da mistura teórica por causa de espaços vazios. A densidade da mistura depende da fração em volume de pó na mistura. Em concentrações elevadas de ligante, a densidade de mistura segue ao longo da linha de densidade teórica Fig. 2.10. Para o pó puro, as partículas não alcançam a densidade total. Por conseguinte há uma composição intermediária em que a densidade da mistura se afasta da linha teórica a partir da carga de sólidos crítica; as partículas estão na sua condição de empacotamento fechado e existe apenas V.O. o suficiente para preencher os vazios entre elas Fig. 2.10. Uma curva de carregamento faz uma comparação da densidade da mistura experimental com o ideal teórico; desvios do comportamento ideal mostram as deficiências do teor de ligante e formação de vazios. Forças capilares resistem à formação de vazios, puxando as partículas entre si, aumentando a fricção ao ponto em que a viscosidade torna-se muito elevada. A viscosidade infinitamente elevada torna impossível a moldagem usando uma matéria-prima formulada com carga de sólidos crítica Fig. 2.10 [11, 15].

O modelo apropriado para descrever a mudança na viscosidade da mistura η_M como uma razão entre a carga de sólidos ϕ e o carregamento de sólidos crítico ϕ_c é o seguinte:

$$\eta_M = \eta_B \frac{A}{\left(1 - \frac{\phi}{\phi_C}\right)^n} \quad 2.5$$

Onde η_B é a viscosidade do V.O., e o expoente n geralmente tem um valor próximo de 2,0. O coeficiente A depende do tamanho de partícula e é tipicamente próximo de 1. Nota-se que a viscosidade relativa é a unidade quando o carregamento de sólidos se aproxima de zero. Além disso, a viscosidade torna-se muito elevada quando o carregamento de sólidos se aproxima do valor crítico [11, 29].

O percentual de sólidos ideal contém mais V.O. do que o percentual crítico. Como uma primeira suposição, a carga ideal será de aproximadamente 2 a 5% em volume inferior à carga crítica. Isso reflete a necessidade de flexibilidade do processo e reconhece as mudanças de lote para lote causadas pelas variações no pó ou no V.O. Estas variações incluem diferenças nas características do polímero ou cera, distribuição de tamanho de partícula, forma das partículas e homogeneidade da mistura. Uma vez que a viscosidade de uma mistura muda mais rapidamente com a composição perto da carga crítica, neste ponto pequenas variações na composição tendem a aumentar drasticamente a viscosidade do *feedstock*. Um gráfico da viscosidade e variação de densidade em volume de carga é mostrado na Fig. 2.10.

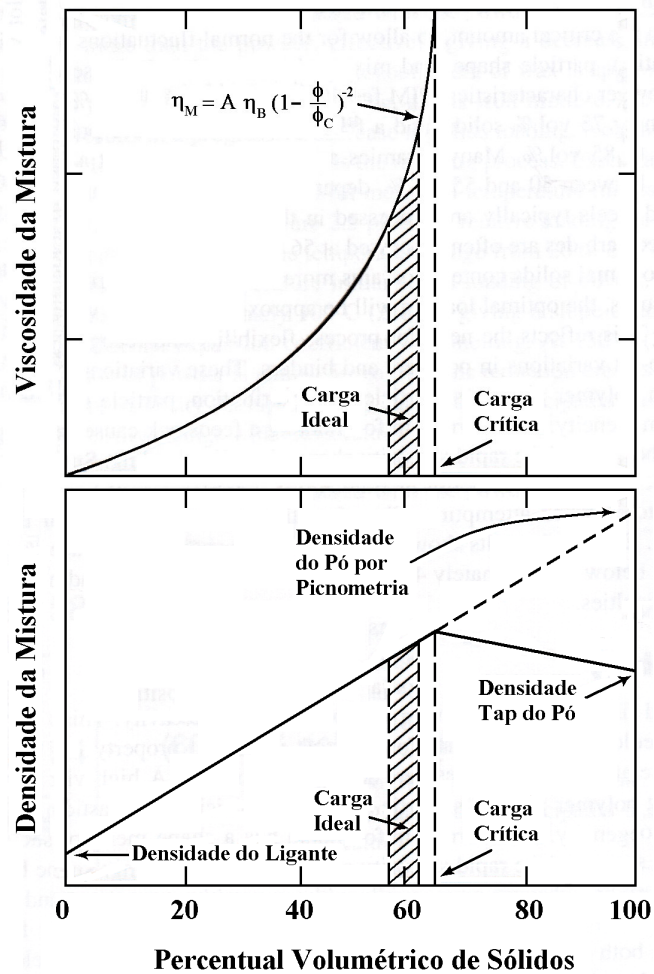


Figura 2.10: Densidade e viscosidade *versus* percentual em peso de sólidos, correlacionando o pico de densidade com a carga crítica de sólidos e com o ponto onde a viscosidade se torna muito elevada. Adaptado da referência [11].

Devido à grande variação da viscosidade próximo do ponto crítico, podem ser encontrados problemas com a moldagem quando se tenta trabalhar com composições muito perto do carregamento crítico. O carregamento máximo de sólidos em uma mistura para moldagem por injeção, depende das características do pó e dos ligantes utilizados. Contudo, estudos realizados com suspensões semelhante a estudada neste trabalho revelam que o carregamento de sólido ideal está entre 45% e 60% em volume de sólidos [11, 15, 29, 30, 31].

2.5.3 Caracterização reológica

O fluxo de uma massa plástica para dentro da cavidade do molde é regulado pelo seu comportamento reológico. A ciência da reologia preocupa-se com o fluxo ou deformação dos materiais sob a influência das tensões aplicadas e o fluxo ou deformação pode ocorrer de duas formas possíveis com respeito ao tempo. Pode acontecer instantaneamente ou pode ocorrer de uma forma mais complexa, durante um período prolongado de tempo. Além disso, o fluxo ou deformação pode ser permanente, ou pode ser revertido sobre a remoção da força aplicada, e ainda, a reação do material com a força aplicada depende da sua estrutura molecular [11, 15, 29, 32].

Sendo assim, antes do ligante polimérico adequado ser selecionado para a formulação de um *feedstock* de V.O. e pó cerâmico, a mistura deve ser caracterizada reologicamente para avaliar o seu comportamento de fluxo durante a moldagem. Os fatores utilizados para caracterizar o comportamento reológico de tais misturas são a viscosidade em função do cisalhamento, além da elasticidade da mistura. Estes fatores fornecem informações importantes para determinar as condições ideais de processamento, o equipamento de processo adequado, bem como a composição química do V.O. [11, 15, 29].

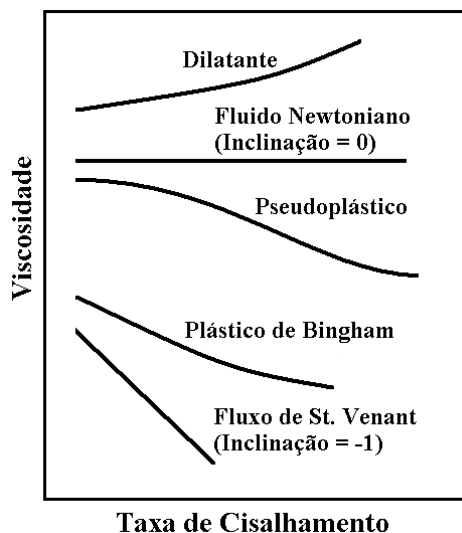


Figura 2.11: Características reológicas de fluidos viscosos. Adaptado da referência [15].

As características do fluxo de fluidos viscosos, mostrados na Fig. 2.11, podem ser descritas nos seguintes termos [8, 11, 15, 29, 32]:

- Fluxo Newtoniano, no qual a viscosidade é constante e independente da taxa de cisalhamento.
- Fluxo de St. Venant, no qual a viscosidade é inversamente proporcional à taxa de cisalhamento.
- Fluxo de Bingham, em que o material não flui até que a tensão de cisalhamento atinja um limite crítico.
- Fluxo pseudoplástico, em que a viscosidade diminui continuamente com o aumento da taxa de cisalhamento.
- Fluxo dilatante, em que a viscosidade aumenta com a taxa de cisalhamento.
- Fluxo tixotrópico, em que a viscosidade aparente diminui continuamente com o aumento do tempo em que o fluido está sujeito ao cisalhamento. Porém, o que diverge entre este sistema e os demais com um comportamento semelhante (pseudoplástico, fluxo de Bingham, fluxo de

St. Venant), é o tempo de recuperação. No fluxo tixotrópico a recuperação da viscosidade com a interrupção do cisalhamento depende do tempo de repouso, como mostra a Fig. 2.12.

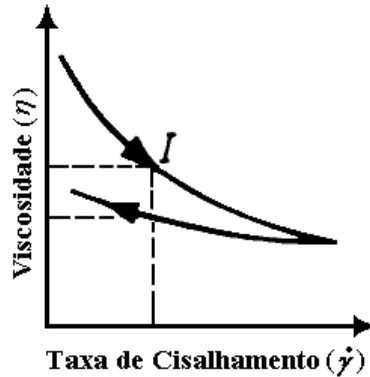


Figura 2.12: Viscosidade *versus* taxa de cisalhamento para um fluxo tixotrópico. Adaptado da referência [32].

Em geral, o comportamento reológico ou fluxo de moldagem da mistura varia entre Newtoniano, pseudoplástico e dilatante. Para definir mais claramente estes tipos de comportamento de fluxo, a viscosidade aparente destas misturas é traçada como uma função da taxa de cisalhamento aplicada (viscosidade aparente é a relação entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento, para uma dada taxa de cisalhamento) [11, 15, 29].

A relação a seguir, que correlaciona a tensão de cisalhamento τ , à taxa de cisalhamento $\dot{\gamma}$, dos dados para pseudoplástico e dilatante, é conhecido como equação de Ostwald Waele ou equação da lei de potências:

$$\tau = K \left(\dot{\gamma} \right)^n \quad 2.6$$

onde K é o coeficiente de consistência, que é uma constante relacionada com as características do fluxo de um fluido real, e n é o expoente da lei de potências. A quantidade que o expoente n desvia-se da unidade, fornece uma medida relativamente quantitativa de quanto o comportamento do fluxo do fluido real difere de um fluido Newtoniano. O expoente n , tem

vido definido como o índice de comportamento do fluxo de um fluido, e como o coeficiente de viscosidade, pode ser considerado uma propriedade verdadeira do fluido [11, 15, 29, 32].

O significado matemático de n pode ser visto mais claramente a partir da forma logarítmica da equação da lei de potências [15, 17]:

$$\log_{10} \tau = \log_{10} K + n \log_{10} \dot{\gamma} \quad 2.7$$

Esta é a equação de uma linha reta na qual, n é o coeficiente angular e K é o coeficiente linear. Como mostrado na Fig. 2.13, um gráfico log-log da tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento para um fluido Newtoniano é uma linha reta com uma declividade igual a 1, para um fluido dilatante é uma linha reta com uma inclinação maior do que 1, e para um fluido pseudoplástico é uma linha reta com uma declividade inferior a 1 [15, 17].

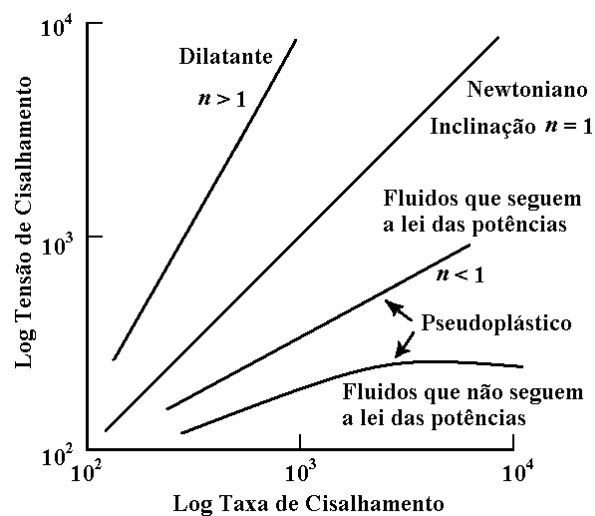


Figura 2.13: O significado do índice da lei de potências, n . Adaptado da referência [15].

Apenas o comportamento dos fluidos que obedecem à lei de potências é representado por uma linha reta neste tipo de gráfico. O comportamento dos fluidos que não obedecem à lei

de potências é representada por uma curva. Embora tais fluidos ainda possam agir como pseudoplásticos ou dilatantes, o seu comportamento é mais complexo do que aqueles que podem ser descrito pela lei de potências [15, 17, 32].

As propriedades de fluxo de um sistema real, especialmente uma mistura de multicomponentes, como é o caso da matéria-prima usado na moldagem por injeção, contêm porções elásticas e viscosas e podem ser medidos por meio de medições de oscilação, se existir uma correlação linear entre a tensão de cisalhamento $\tau(t)$ e deformação $\gamma(t)$, dada pela equação 2.8 [17, 32, 33].

$$\tau(t) = G^* \gamma(t) \quad (2.8)$$

A parte real G' , do módulo complexo G^* , é conhecida como módulo de armazenamento e descreve a parte elástica da energia de deformação. A parte imaginária G'' é denominada módulo de perda e descreve a parte viscosa de energia de deformação, que é dissipada pelo cisalhamento (τ_0 : amplitude de tensão de cisalhamento; γ_0 : amplitude da deformação; δ : ângulo de fase ou ângulo de perda), como mostrado na equação 2.9 [17, 32, 33].

$$G^* = G' + iG'' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \cos(\delta) + i \frac{\tau_0}{\gamma_0} \sin(\delta) \quad (2.9)$$

O ângulo de fase δ representa o tempo de resposta entre a tensão de cisalhamento aplicada e a deformação resultante (para um sólido elástico ideal $\delta = 0^\circ$, domínio do comportamento G' ; para um líquido Newtoniano $\delta = 90^\circ$, domínio do comportamento G''). O fator de perda $\tan \delta$ é calculado como o quociente entre o módulo viscoso (perda) e o módulo elástico (armazenamento) e quantifica o comportamento de deformação viscoelástica (sólido

elástico ideal: $\tan \delta = 0$, líquido Newtoniano: $\tan \delta = \infty$), como pode ser visto na equação 2.10 [17, 32, 33].

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (2.10)$$

O módulo complexo G^* , representa a resistência total de uma substância contra uma deformação aplicada; seu valor absoluto é obtido a partir da equação 2.11 [17, 32, 33].

$$|G^*| = \sqrt{G'^2 + G''^2} \quad (2.11)$$

A viscosidade complexa η^* , descreve a resistência total de uma substância a um cisalhamento dinâmico, seu valor é obtido a partir da equação 2.12 [17, 32, 33].

$$|\eta^*| = \frac{\tau(t)}{\dot{\gamma}(t)} = \frac{|G^*|}{\omega} = \frac{\sqrt{G'^2 + G''^2}}{\omega} \quad (2.12)$$

Sabendo-se quais as variáveis e como cada uma delas afeta o processo de moldagem por injeção em baixa pressão, partiu-se para a realização das análises necessárias para a caracterização da suspensão estudada, bem como a obtenção das condições ideais de processamento para moldagem por injeção em baixa pressão de pó de alumina submicrométrica. Isto será descrito a seguir no procedimento experimental.

Capítulo 3

Procedimento experimental

Neste capítulo serão descritos os materiais utilizados, as variáveis de processamento e as variações na composição da suspensão para MIBP estudada neste trabalho. Inicialmente será descrita a suspensão que foi utilizada para avaliar o efeito das variáveis de processamento como tipo de misturador, desaglomeração do pó, utilização ou não de vácuo na conformação da peça e tempo de agitação sobre a viscosidade da suspensão e a densidade das peças a verde e/ou sinterizadas. Em seguida, serão apresentadas as formulações utilizadas na investigação do efeito que os modificadores de superfície (ácido oleico e/ou esteárico), exercem sobre o comportamento reológico da suspensão. Finalmente, serão apresentadas as formulações das suspensões utilizadas no estudo do efeito que a cera de carnaúba exerce sobre o comportamento reológico da suspensão.

3.1 Materiais e métodos

3.1.1 Materiais

O pó cerâmico utilizado na preparação da suspensão cerâmica foi a alumina calcinada (α - Al_2O_3) A-1000SG (Almatis Inc., Leetsdale, PA); esta alumina será referida neste trabalho como alumina como recebida (ACR). A composição segundo o fabricante é Al_2O_3 – 99,8%, Na_2O – 0,07%, SiO_2 – 0,03%, Fe_2O_3 – 0,02%, CaO – 0,02% e MgO – 0,04%. Área superficial = 8,4 m^2/g ; densidade a verde (5000 psi) = 2,14 g/cm^3 ; densidade sinterizada = 3,85 g/cm^3 (1540 °C); retração na sinterização = 17,5%; tamanho médio de partícula = 0,4 μm .

O veículo orgânico utilizado na suspensão é composto de parafina marca Petrobras 120/125, cera de carnaúba tipo III fornecida pela Farmaquímica, cera de polietileno marca

Ipiranga e, em menor proporção, os modificadores de superfície: ácido oleico 96% de pureza marca Lafan e ácido esteárico 95% de pureza marca Vetec. Os componentes da suspensão e suas proporções estão descritos na Tabela 3.1 [1, 34, 35].

Tabela 3.1: Componentes utilizados na composição da suspensão para MIBP.

Material	Cod. / Fornecedor	% Massa	% Volumétrico	P.F. (°C)
Alumina	A-1000 SG Almatis	86	58,3	2037 - 2056
Cera de Parafina	120/125 Petrobras - BR	10,5	31,5	49 - 52
Cera de Polietileno	Ipiranga - BR	1,4	4,3	90 - 100
Cera de Carnaúba	Tipo III Farmaquímica	1,4	3,8	80 - 87
Ácido Oleico	Lafan	0,35	1,0	16
Ácido Esteárico	Vetec	0,35	1,1	73

Os componentes orgânicos foram fundidos dentro do misturador sob agitação a uma temperatura de 90 °C, durante aproximadamente 45 minutos ou até atingir a homogeneidade. O pó de alumina foi previamente seco em estufa a 120 °C/4 horas, em seguida foi adicionado em pequenas alíquotas sob agitação constante. A coleta das amostras foi feita com 1 h, 10 h, 20 h, 30 h, 40 h, 50 h, 60 h, 70 h, 80 h, 90 h e 100 h de agitação.

A formulação apresentada na Tabela 3.1, foi utilizada para investigar o efeito que as variáveis de processamento (tipo de misturador, desaglomeração do pó, utilização ou não de vácuo na conformação da peça e tempo de agitação) exercem sobre a viscosidade da suspensão e a densidade das peças a verde e/ou sinterizadas. Deste estudo foram definidas as variáveis de processamento que permitem a conformação de peças cerâmicas com melhor densidade a verde e após sinterização.

Para as etapas seguintes do trabalho, foram mantidas constantes as seguintes condições de processamento, o pó de partida foi desaglomerado, o misturador utilizado foi a injetora de baixa pressão, com tempo de agitação de 50 horas, as misturas ficaram sob agitação e vácuo

por 1 h antes da injeção. As amostras foram injetadas em molde metálico em formato de disco de 22 mm de diâmetro e 3 mm de espessura, com pressão de 400 kPa e tempo de injeção de 10 s. Para investigar o efeito que os modificadores de superfície (ácido oleico e/ou esteárico), exercem sobre o comportamento reológico da suspensão, foram preparadas três suspensões como mostra a Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Nome e composição das suspensões para MIBP, utilizando ácido oleico e/ou esteárico como modificador de superfície.

Nome	Composição da suspensão (% em massa)					
	Alumina	Cera de Parafina	Cera de Polietileno	Cera de Carnaúba	Ácido Oleico	Ácido Esteárico
Ác. Oleico e Esteárico	86	10,5	1,4	1,4	0,35	0,35
Ác. Oleico	86	10,5	1,4	1,4	0,7	0
Ác. Esteárico	86	10,5	1,4	1,4	0	0,7

Para investigar o efeito que a cera de carnaúba exerce sobre o comportamento reológico da suspensão, foram preparadas quatro suspensões variando-se o percentual em massa de cera de carnaúba no V.O. em (0%, 5%, 10% e 15%), e mantendo os demais parâmetros constantes, como mostra a Tabela 3.3. Para esta etapa do trabalho optou-se por utilizar apenas um modificador de superfície, com o objetivo de diminuir o número de variáveis do processo.

Tabela 3.3: Nome e composição das suspensões para MIBP, contendo diferentes percentuais de cera de carnaúba.

Nome	Composição da suspensão (% em massa)				
	Alumina	Cera de Carnaúba	Cera de Parafina	Cera de Polietileno	Ácido Oleico
0% de carnaúba	86	0	11,9	1,4	0,7
5% de carnaúba	86	0,7	11,2	1,4	0,7
10% de carnaúba	86	1,4	10,5	1,4	0,7
15% de carnaúba	86	2,1	9,8	1,4	0,7

3.1.2 Equipamentos utilizados na preparação das misturas

Foram utilizados dois misturadores planetários, a saber, uma batedeira comercial (Fig. 3.1) e a própria injetora de baixa pressão (Fig. 3.2).

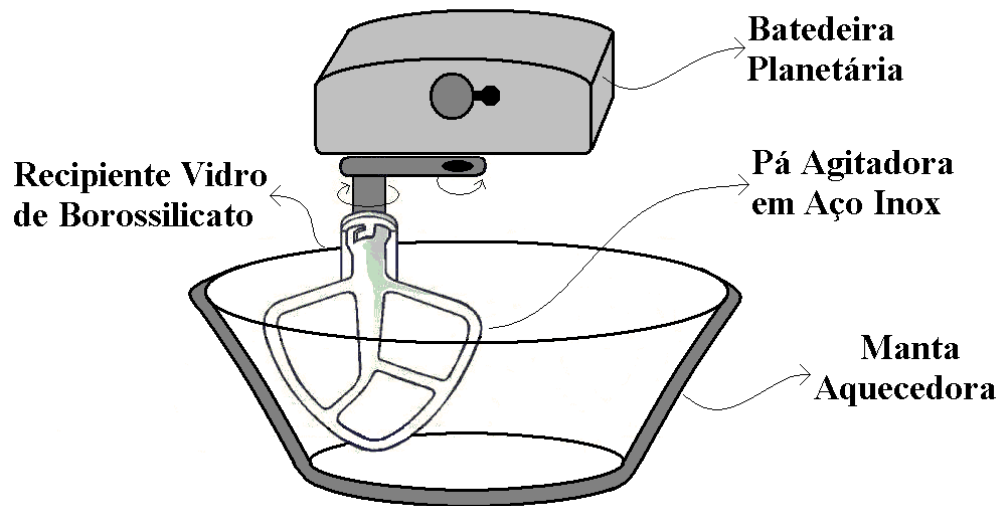


Figura 3.1: Esquema do misturador planetário composto por uma batedeira KitchenAid K45ss e um recipiente aquecido por uma manta aquecedora.

Misturador planetário – Uma batedeira planetária comercial da marca KitchenAid, modelo K45ss foi utilizada para fazer a mistura do veículo orgânico e o pó cerâmico. A mistura foi preparada em um recipiente de borossilicato para evitar a contaminação da suspensão devido ao desgaste causado pelo pó cerâmico. O recipiente por sua vez foi envolto por uma manta com aquecimento para fundir os ligantes.

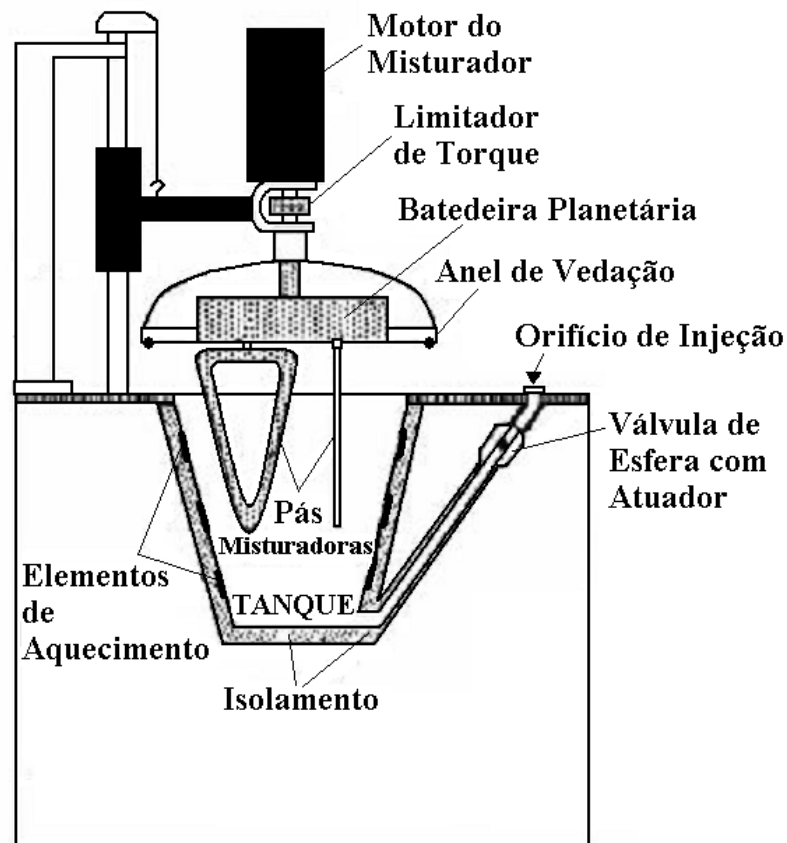


Figura 3.2: Representação esquemática de injetora de baixa pressão Peltsman MIGL-33. Adaptado do catálogo do fabricante do equipamento (*Peltsman, USA*).

Injetora – A injetora utilizada é da marca Peltsman, modelo MIGL-33 (semi-automática) [1, 2]. A bateadeira planetária usada na mistura do pó cerâmico com os ligantes fica localizada dentro do tanque da injetora, o qual é conectado a uma bomba de vácuo para deaeração, que é acionada por 1 hora antes da injeção, sempre com agitação. O molde é posicionado na abertura do tubo de saída (também aquecido) e a moldagem ocorre com a injeção de ar comprimido sobre a mistura do tanque.

A Tabela 3.4 apresenta a taxa de cisalhamento da bateadeira localizada no interior da injetora e do misturador planetário. O procedimento para o cálculo da taxa de cisalhamento dos equipamentos, está descrito no apêndice A.

Tabela 3.4: Taxa de cisalhamento do misturador planetário e da injetora.

Misturador	Taxa de Cisalhamento (s^{-1})
Misturador Planetário	8,6
Injetora Peltsman	21,0

3.1.3 Desaglomeração do pó

O pó foi desaglomerado em um moinho de esferas (moinho e esferas de alumina) marca NGK, com capacidade para 5 litros, com tempo de desaglomeração de 24 horas, a 32 rpm. O volume total do jarro do moinho foi preenchido com 50% de suspensão⁴ e 30% de esferas de alumina com dois diâmetros diferentes, sendo 12% esferas com diâmetro médio de $32,72 \pm 0,09$ mm e 18% esferas com diâmetro médio $21,57 \pm 0,20$ mm [34]. A seguir o pó foi seco em estufa a 120 °C/24 h e desaglomerado manualmente em almofariz, peneirado em um agitador Bertel com peneira 100 mesh por 15 minutos. Esta alumina será referida neste trabalho como alumina desaglomerada (AD).

3.1.4 Coleta das amostras

As amostras preparadas no misturador planetário foram recolhidas com espátulas, de diferentes pontos do tanque e misturadas novamente para se obter uma amostra mais homogênea. Em algumas destas amostras, foi feito um novo aquecimento, desta vez sob vácuo (1 h) em uma mini-injetora [34], devido à impossibilidade de realizar vácuo no

⁴ 20 % em massa de sólido (pó cerâmico) e 80 % em massa de água destilada e deionizada.

misturador planetário. O objetivo foi verificar o efeito da geração de bolhas durante o processo de mistura. As amostras preparadas na injetora Peltzman foram injetadas seguindo o seguinte procedimento, aplicação de vácuo por uma hora a uma pressão de 25 kPa; em seguida o tanque da injetora foi completado com ar e as amostras foram injetadas a uma pressão de aproximadamente 400 kPa, e tempo de injeção de 10 s.

3.2 Análise e caracterização

3.2.1 Densidade pelo método de Arquimedes

A densidade das amostras (tanto a verde, como sinterizadas) foi medida pelo método de Arquimedes, segundo a norma ASTM C373 – 88 [37], utilizando-se uma balança marca Bioprecisa, modelo FA2104N com uma precisão de 0,1 mg e câmara de pesagem. O líquido utilizado para a medida da massa aparente foi água destilada e deionizada.

O procedimento para determinação da densidade de um corpo sólido pelo método de Arquimedes envolve as seguintes etapas:

- 1 – Determinação da massa do corpo sólido m_C .
- 2 – Montagem do aparato para determinação da massa aparente (Fig. 3.3).

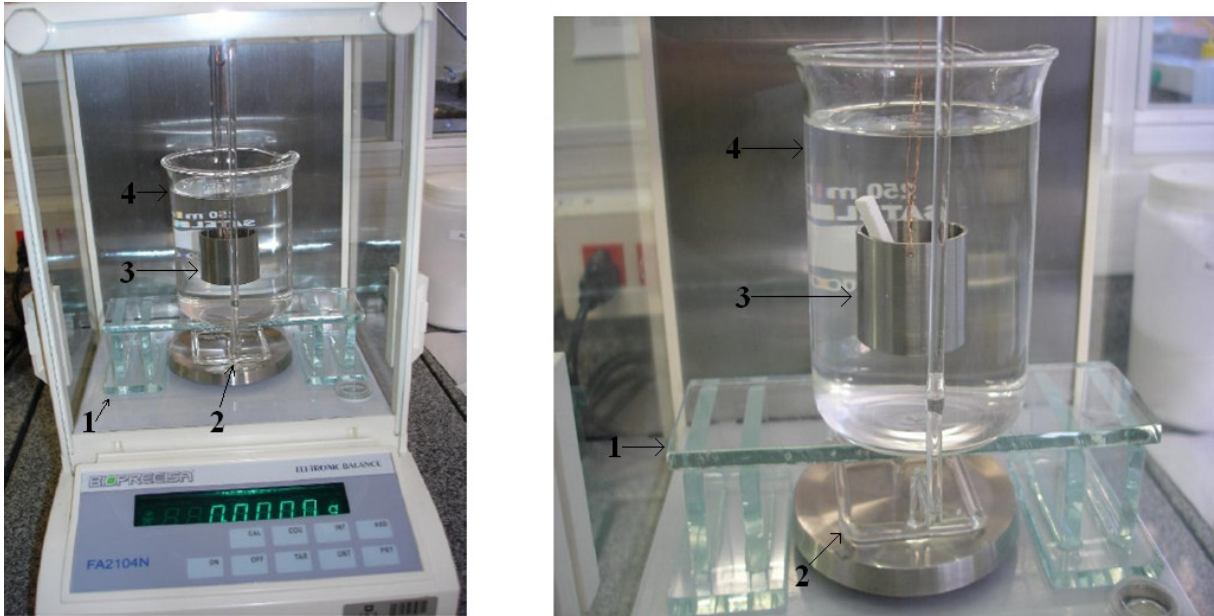


Figura 3.3: Aparato para determinação da massa aparente: 1 – placa para suportar o béquer; 2 – haste para suportar o copo porta amostra; 3 – copo porta amostra; 4 – béquer. [Foto: Janete E. Zorzi]

- 3 – Determinação da massa aparente m_{AP} .
- 4 – Determinação da temperatura (T) da água.
- 5 – Determinação da densidade da água em função da temperatura [38].
- 6 – Cálculo da densidade, utilizando a equação 3.8.

$$d_C = \left(\frac{m_C}{m_C - m_{AP}} \right) d_L \quad 3.8$$

Onde: d_C = densidade do corpo sólido; m_C = massa do corpo sólido; m_{AP} = massa aparente do corpo sólido; d_L = densidade do líquido.

Para minimizar as incertezas, cada amostra teve sua massa e massa aparente medidas três vezes. Então, os valores de m_C e m_{AP} , na equação 3.8 foram substituídos pela média da massa e pela média da massa aparente, respectivamente.

A cada coleta de amostra foram retirados quatro corpos-de-prova. Desta forma as tabelas e gráficos apresentam o valor da média da densidade das quatro amostras, sendo a incerteza expressa com o desvio da média.

3.2.2 Determinação do tamanho médio de partículas

A distribuição do tamanho médio de diâmetro das partículas de alumina foram determinadas por difração a *laser* em um analisador HORIBA LA-950V2 no Laboratório de Tecnologias Ambientais (LATAM) da UCS. A suspensão de alumina (2% em volume de sólido), e a água utilizada como branco da análise, foram estabilizadas em pH 4 utilizando-se ácido clorídrico (HCl); as medidas foram feitas sem aplicação de ultrassom. Os resultados obtidos foram estimados com base no índice de refração alumina-água (1,660-1,333).

3.2.3 Microscopia óptica

As imagens de microscopia óptica das amostras a verde foram obtidas a partir da superfície de fratura em um microscópio marca Zeiss, modelo Axioscope.A1 no Laboratório de Caracterização de Materiais 2 (LCMAT 2) da UCS, com aumento de 50X em campo escuro.

3.2.4 Microscopia eletrônica de varredura

Amostras injetadas da ACR e da AD foram sinterizadas ao ar até 1600 °C (forno Lindberg/Blue M, Asheville, NC, USA) com taxa de aquecimento de 1 °C/min e patamar de 2h. Para revelar e avaliar a microestrutura resultante, as amostras foram polidas com pastas diamantadas, atacadas termicamente a 1450 °C/30 min, recobertas com ouro e analisadas por

microscopia eletrônica de varredura (microscópio Shimadzu SSX-550, Kyoto, Japão) no Laboratório de Caracterização de Materiais 1 (LCMAT 1) da UCS.

3.2.5 Análise térmica

A análise termogravimétrica (*TGA*, do inglês *Thermal Gravimetric Analysis*), foi realizada em um equipamento marca Shimadzu, modelo TGA-50 no Laboratório de Polímeros (LPOL) da UCS. Os ensaios foram feitos em atmosfera oxidante (ar sintético), utilizando um fluxo de gás de 63 mL/min (50 mL/min de nitrogênio e 13 mL/min de oxigênio), e uma taxa de aquecimento de 10 °C/min no intervalo de temperatura de 25 °C a 550 °C.

3.2.6 Medições reológicas

As propriedades reológicas das suspensões foram analisadas em um reômetro oscilatório (rotacional) marca Physica, modelo MCR 101 (Anton Paar GmbH, Graz, Áustria), usando o sistema de medida placa-placa PP 25 com a distância entre as placas (Gap) igual a 0,5 mm, as amostras foram estudadas em uma isoterma de 90 °C.

3.2.6.1 Ensaio de reologia realizados para investigar a influência do tempo de agitação

As análises reológicas das amostras preparadas com diferentes tempos de agitação foram realizadas no Laboratório de Polímeros (LPOL) da UCS. A viscosidade complexa (η^*), assim como o módulo de armazenamento (G') e módulo de perda (G''), foram obtidos por ensaios de varredura de frequência angular (ω) entre 100 à 0,1 rad/s, com tensão de cisalhamento (τ) constante de 10 Pa para as amostras com tempo de agitação de 10 h, 20 h,

50 h, 70 h e 100 h e com tensão de cisalhamento (τ) constante de 50 Pa para a amostra com tempo de agitação de 1 h. As medidas foram realizadas em atmosfera oxidante (ar comprimido), dentro da região de viscoelasticidade linear, como pode ser comprovado no ensaio para determinação da região de viscoelasticidade linear (RVL) apresentado na Fig. C.1 do Apêndice C.

3.2.6.2 Ensaios de reologia realizados para investigar a influência da cera de carnaúba

As análises reológicas das amostras preparadas com diferentes modificadores de superfície e com diferentes percentuais de cera de carnaúba foram realizadas no Instituto de Química da UFRGS. A viscosidade complexa (η^*), assim como o módulo de armazenamento (G') e módulo de perda (G''), foram obtidos por ensaios de varredura de frequência angular (ω) entre 500 à 0,1 rad/s. A tensão de cisalhamento (τ) foi mantida constante em 10 Pa para todos os modificadores de superfície e para as amostras com 5%, 10% e 15% de cera de carnaúba. Para a amostra sem cera de carnaúba (0%) a tensão de cisalhamento (τ) foi mantida constante em 50 Pa. As medidas foram realizadas em atmosfera inerte (gás nitrogênio), dentro da região de viscoelasticidade linear, como pode ser comprovado no ensaio para determinação da região de viscoelasticidade linear (RVL) apresentado na Figs. C.2 e C.3 no Apêndice C.

Capítulo 4

Resultados e discussão

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os principais resultados obtidos neste trabalho, tanto no processamento onde a formulação foi mantida constante e foram alteradas algumas variáveis do processo, como na caracterização da mistura (*feedstock*) onde os parâmetros do processamento foram mantidos constantes e a formulação foi alterada.

4.1 Efeito do processamento

Na Fig. 4.1 são apresentados os resultados das medidas de distribuição de tamanho de partícula da alumina antes e após a etapa de desagregação do pó. Pode ser observado que o pó, mesmo tendo sido previamente moído (ACR), apresenta uma distribuição bimodal com presença de aglomerados na faixa de 1-30 μm , oriundos possivelmente da calcinação do pó, que não foram destruídos durante a moagem realizada pelo fornecedor. Essa distribuição é caracterizada por apresentar um $D_{10} = 0,19$, $D_{50} = 0,38$ e $D_{90} = 7,84$ μm .

É bem conhecido que a distribuição multimodal de partículas é adequada para melhorar o empacotamento a verde de produtos cerâmicos [15, 39], porém desfavorável⁵ para maximizar a densificação da peça sinterizada, contribuindo para a redução da confiabilidade do desempenho mecânico do produto final [28, 40]. Portanto, a alteração da distribuição de tamanhos de bi- para monomodal é aconselhável e desejável para uniformizar o tamanho das partículas do pó de partida. A alteração da distribuição de tamanho da ACR foi possível após

⁵ Neste caso é desfavorável pelo fato da distribuição bimodal ser composta por aglomerados grandes, que contém vazios no seu interior, que não são eliminados completamente na sinterização.

desaglomeração como mostra a Fig. 4.1. A ausência quase total dos aglomerados primários é evidente e a distribuição resultante se caracteriza por apresentar um $D_{10} = 0,18$, $D_{50} = 0,29$ e $D_{90} = 1,40 \mu\text{m}$. Nas condições adotadas o pó não apresentou alteração significativa na fração D_{10} , indicando que durante esta operação ocorreu apenas desaglomeração e não moagem.

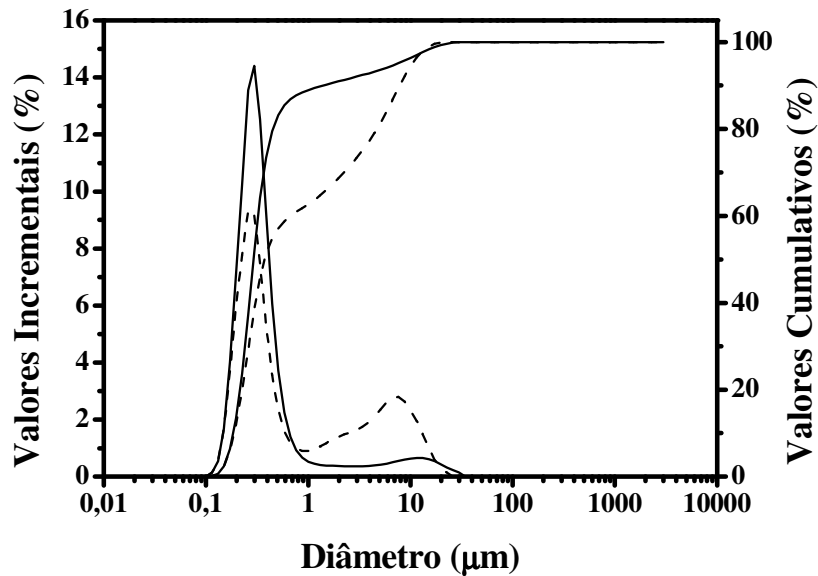


Figura 4.1: Distribuição do tamanho das partículas da ACR (--) e da AD (—).

Na Tabela 4.1 e Fig. 4.2 são apresentadas as densidades das amostras a verde e sinterizadas, injetadas em diferentes condições de processamento. A fim de ressaltar o efeito da desaglomeração nas características do *feedstock* e do produto final, foram selecionados os resultados para amostras após 40 h de mistura e com aplicação de vácuo. Os valores de densidade variaram de 2,668 a 2,646 g/cm^3 e 3,863 a 3,900 g/cm^3 para as amostras a verde e sinterizadas, respectivamente. O maior valor de densidade a verde obtido foi para a amostra injetada com a ACR, resultado que confirma o efeito da distribuição bimodal no empacotamento, provocado pela presença de aglomerados. Como esperado, este arranjo

volumétrico da ACR não conduz a uma densificação elevada da estrutura sinterizada (Fig. 4.3).

Tabela 4.1: Medidas de densidade de amostras preparadas na injetora após 40 h de mistura e com vácuo.

Pó de partida	Densidade a verde (g/cm^3)	Densidade sinterizada a $1600\text{ }^\circ\text{C}$ (g/cm^3)
ACR	$2,668 \pm 0,001$	$3,863 \pm 0,002$
AD	$2,646 \pm 0,002$	$3,900 \pm 0,001$

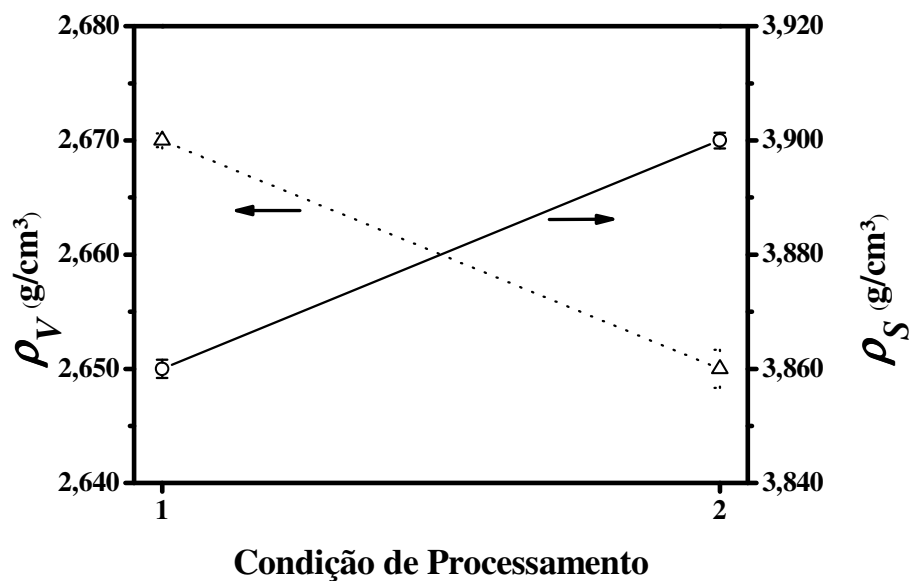


Figura 4.2: Variação das densidades a verde (ρ_v) e sinterizadas (ρ_s), em g/cm^3 , das amostras misturadas por 40 h na injetora (com vácuo), em função das condições de processamento: (1) ACR e (2) AD.

Como pode ser visto na Fig. 4.2, o maior valor de densidade para as amostras sinterizadas resultou das peças injetadas com menor densidade a verde. Por estes motivos, a desaglomeração do pó de partida é recomendável quando se deseja obter peças cerâmicas com estrutura final homogênea. Além disso, a etapa de desagregação permite que o *feedstock* seja produzido em tempos de mistura mais reduzidos em comparação àqueles obtidos com o pó original, Fig. 4.4.

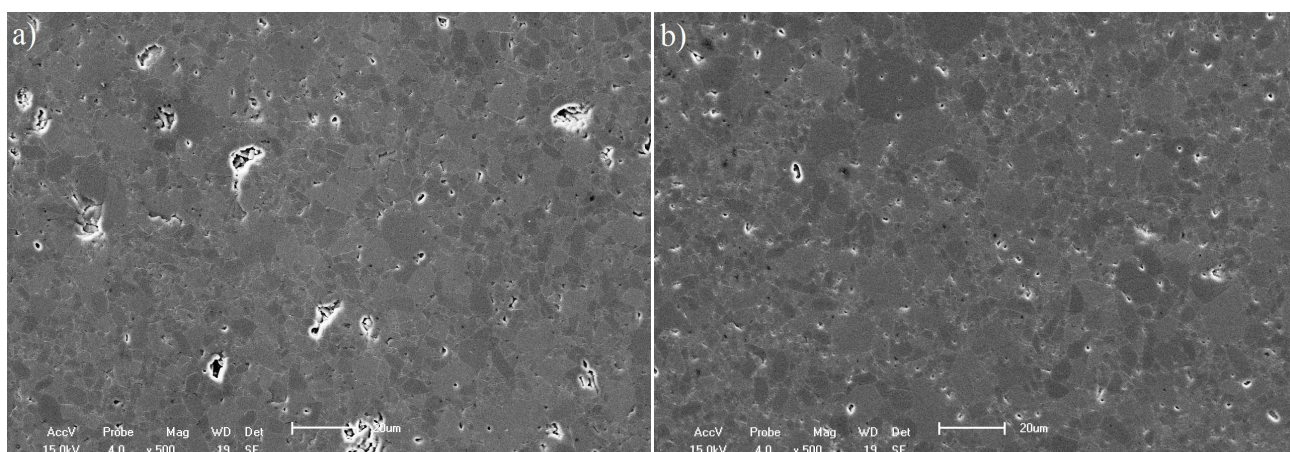


Figura 4.3: Microestrutura das amostras sinterizadas a 1600 °C/2h, polidas e atacadas termicamente a 1450 °C/0,5h. a) ACR e b) AD.

Na Fig. 4.4 vê-se os resultados das medidas de densidade a verde *versus* tempo de mistura no misturador externo comparando a AD (com e sem aplicação de vácuo), com a ACR (sem vácuo) e com a injetora utilizando AD (com vácuo). A densidade a verde aumenta com o tempo de agitação, para todos os casos apresentados. Essa dependência do tempo de mistura é justificada já que o pó, mesmo após passar pelo processo de desaglomeração (Fig. 4.1) apresenta uma fração de aglomerados sujeitos a esforços de cisalhamento impostos pelo misturador, os quais são parcialmente destruídos durante a mistura. Assim sendo, a estrutura resultante é diretamente dependente do tempo de residência do *feedstock* no misturador. Além disso, quanto maior o tempo de mistura, maior a probabilidade dos agentes dispersantes adsorverem na superfície das partículas. Após 70 h de mistura, a interação partícula-ácidos graxos se torna efetiva para a ACR, o que resulta em um material com densidade a verde muito próxima a densidade da AD nas mesmas condições de processamento.

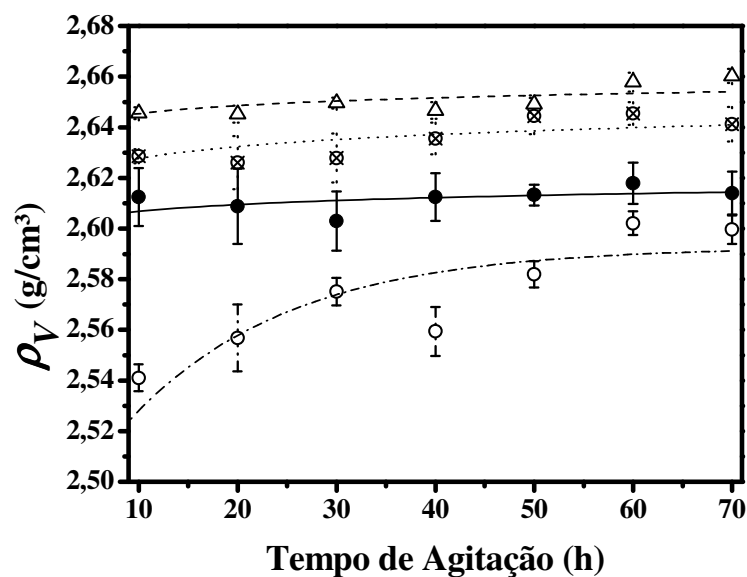


Figura 4.4: Variação da densidade *versus* tempo de agitação para: (Δ) injetora com AD e vácuo, (⊗) misturador externo com AD e vácuo, (●) misturador externo com AD e sem vácuo e (○) misturador externo com ACR e sem vácuo.

Embora o tempo de agitação seja uma variável importante no processo, o uso de vácuo na mistura sob agitação, durante a última hora antes da injeção, se mostrou determinante para obtenção de amostras com densidade a verde com valores na faixa de 98% da densidade calculada pela equação 2.3, Fig. 4.4, curva (Δ). A necessidade de aplicação de vácuo na suspensão deve-se ao fato de ocorrer o aprisionamento de ar no interior do *feedstock* durante a agitação. As bolhas que ficam aprisionadas na mistura pastosa, coalescem e geram macrodefeitos quando do resfriamento da peça após injeção. A análise microscópica da superfície de fratura de uma amostra a verde da ACR e sem vácuo, visto na Fig. 4.5, permite evidenciar a existência de bolhas, geradas durante o processo de mistura, resultando numa massa de injeção heterogênea e trifásica. Esta estrutura obtida sem nenhum tipo de tratamento especial possui a mais baixa densidade medida nesta série experimental, 2,610 g/cm³.

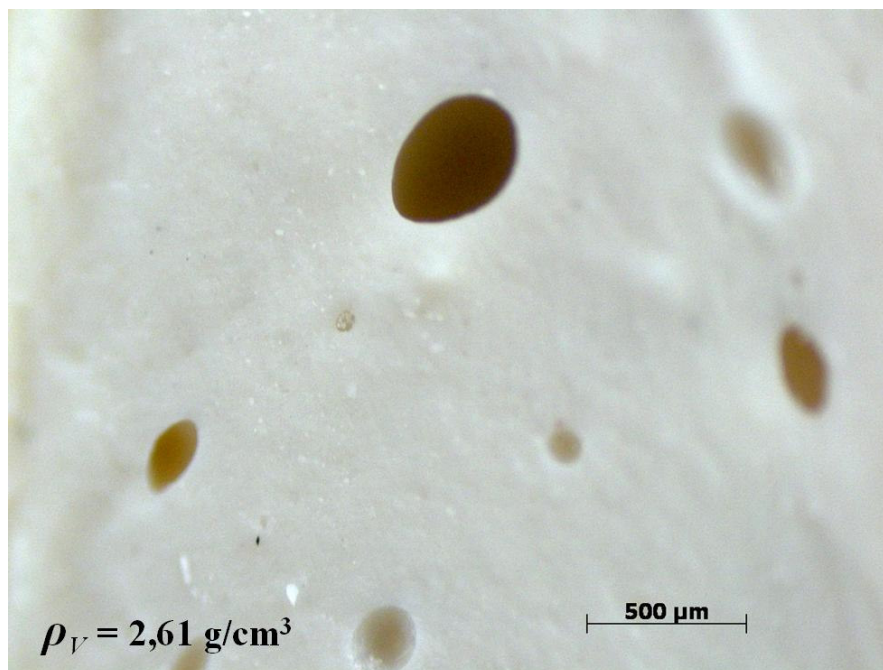


Figura 4.5: Imagem obtida por microscopia óptica (50x) da superfície de fratura a verde da ACR injetada sem vácuo, após 60 h de mistura.

Em um trabalho recentemente publicado, foi mostrado que a porosidade residual é extremamente crítica para o desempenho mecânico de molas de alumina injetadas em baixa pressão. Mesmo pequenas variações de densidade após a sinterização reduzem significativamente a carga que as molas suportam antes de romper [41].

De modo a demonstrar que se pode usufruir de um sistema independente de preparação e mistura de *feedstock* e utilizar a injetora apenas na conformação, uma amostra da AD e misturada por 70 h no misturador externo foi colocada na injetora, submetida a vácuo por 1 h e injetada. A densidade das amostras sinterizadas produzidas por esse método combinado de preparação foi de $3,888 \pm 0,001 \text{ g/cm}^3$. Estes valores são semelhantes aos obtidos para os *feedstocks* processados somente na injetora. Além disso, amostras também foram ensaiadas na condição menos favorável do ponto de vista de homogeneização, *i.e.*, sem moagem e sem vácuo por um tempo de mistura de somente 20 h.

A Fig. 4.6 mostra as medidas de viscosidade complexa *versus* frequência angular para o *feedstock* preparado no misturador externo e na injetora na condição descrita acima. A mistura realizada no misturador externo exibe um comportamento reológico semelhante àquela preparada na injetora, com valor levemente maior, não comprometendo a etapa de injeção de peças, mesmo se for considerado que a taxa máxima de cisalhamento calculada para o misturador externo seja levemente menor que para a injetora, a saber $8,6 \text{ s}^{-1}$ e 21 s^{-1} , respectivamente. Desta forma, concluiu-se que o produto final resultante de misturas realizadas em misturador externo pode apresentar viscosidade a verde e densificação após a sinterização semelhante as amostras preparadas diretamente no misturador da injetora.

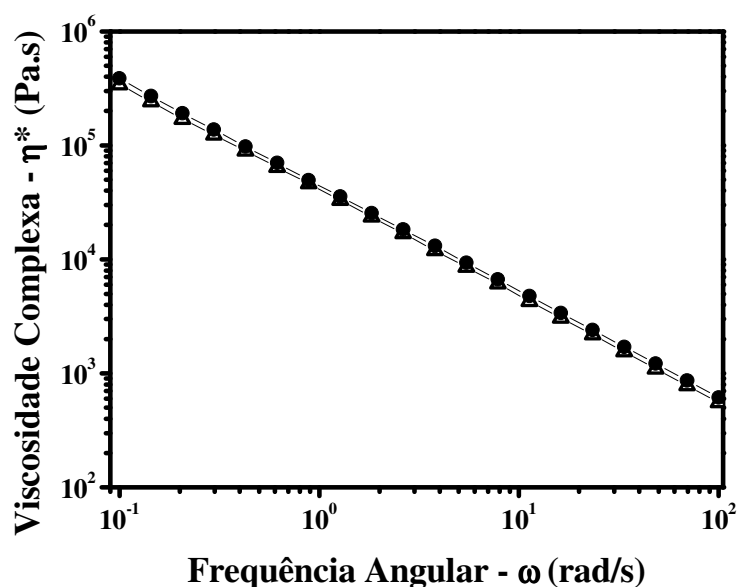


Figura 4.6: Viscosidade complexa *versus* frequência angular para (Δ) a injetora e (\bullet) o misturador externo com 20 h de mistura para a ACR e sem vácuo.

A robustez dos processos de conformação por injeção sob pressão de pós cerâmicos está diretamente associada ao desempenho mecânico do *feedstock*, desde sua mistura e homogeneização, passando pela etapa de enchimento da cavidade da matriz de conformação

até a desmoldagem do corpo a verde, que originará o produto final desejado. Cada uma destas etapas é diretamente dependente da resistência ao escoamento oferecida pelas misturas, bem como das demais variáveis reológicas que determinam sua estabilidade ao longo dos tempos característicos das etapas de pré-injeção, injeção e pós-injeção. Assim sendo, ensaios reológicos dinâmicos foram conduzidos para avaliar o desempenho global das misturas para moldagem por injeção em baixa pressão (MIBP).

A Fig. 4.7 mostra os resultados da variação dos módulos de armazenamento (G') e de perda (G'') em função da frequência angular para as amostras injetoras após 1, 10, 20, 50, 70 e 100 h de agitação com a AD e com vácuo. É evidente a predominância do caráter elástico do *feedstock* uma vez que G' é maior que G'' para toda a faixa de frequências analisada. Esta resposta revela o comportamento típico de sólido viscoelástico das misturas para MIBP [23].

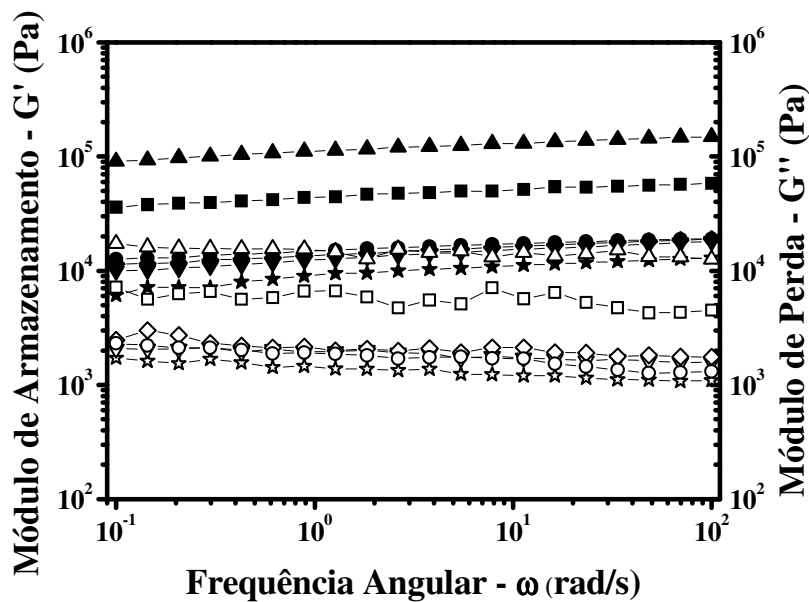


Figura 4.7: Módulos de armazenamento (G') (símbolos cheios) e de perda (G'') (símbolos vazados) *versus* frequência angular, na injetora, com AD e com vácuo, para tempos de agitação iguais a 1 hora (\blacktriangle ; \triangle); 10 horas (\blacksquare ; \square); 20 horas (\bullet ; \circ); 50 horas (\blacklozenge ; \lozenge); 70 horas (\blacktriangledown ; \triangledown) e 100 horas (\blackstar ; \star).

Já é conhecido que misturas eficientes entre o pó e a fase contínua, para uma mesma concentração de sólidos, resultam em estruturas a verde mais homogêneas e são a causa para a redução da viscosidade dessas misturas [15], ou seja, melhor empacotamento requer menor quantidade da fase contínua para fluir o *feedstock*. De maneira concordante ao que foi observado para a densidade a verde, o aumento do tempo de agitação do *feedstock* possibilita melhor distribuição da fase orgânica entre as partículas rígidas de alumina, o que resulta em uma mistura mais homogênea e menos elástica, *i.e.*, G'_{100h} é menor que G'_{1h} , em toda a faixa de frequências analisada. Nestas misturas bifásicas a função dos ácidos graxos, oleico e esteárico, como agentes modificadores de superfície é possibilitar a compatibilização entre as superfícies polares das partículas de alumina e a matriz apolar composta pelas ceras (principalmente a parafina), a fim de reduzir a interação das partículas cerâmicas entre si e com a matriz orgânica. Com o aumento do tempo de residência da mistura no misturador externo, as possibilidades de contato partículas-ácidos graxos também aumentam, o que facilita a adsorção destes aditivos à superfície da fase sólida. Com a consequente diminuição de aglomerados resultantes da redução do contato partícula-partícula causada pela ação dos ácidos graxos durante a mistura, é possível notar uma redução de viscosidade, η^*_{100h} em relação a η^*_{1h} , Fig. 4.8.

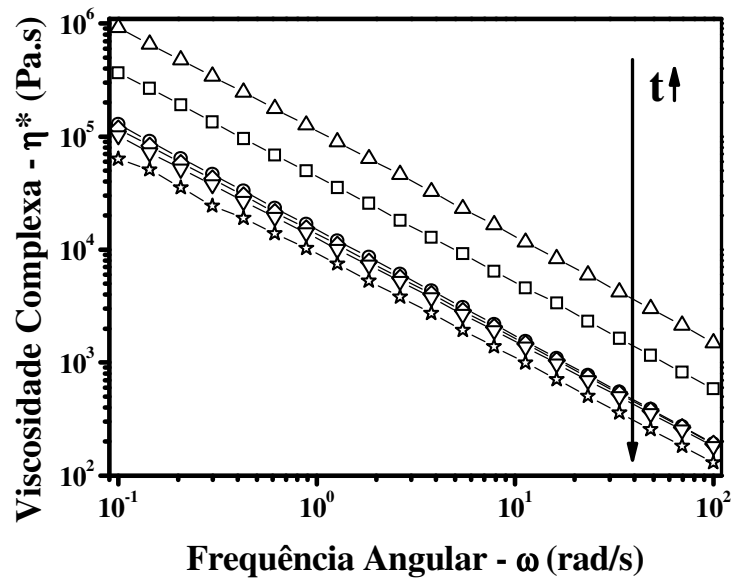


Figura 4.8: Viscosidade complexa *versus* frequência angular para injetora, com AD e com vácuo, para tempos de agitação iguais a 1 hora (Δ); 10 horas (\square); 20 horas (\circ); 50 horas (\diamond); 70 horas (∇) e 100 horas (\star).

Este resultado reológico confirma que é possível se produzir *feedstocks* com carga volumétrica de sólidos maior, uma vez que valores experimentais acima de 65% em volume de sólidos são relatados [30]. Deve-se ter em mente que os valores da literatura foram obtidos para partículas com $D_{50} = 0,54-1,3\mu\text{m}$, tamanhos médios maiores daquele utilizado neste trabalho, o que evidencia quão determinante é esta característica do pó para o processamento do *feedstock*.

De maneira geral, pode-se depreender destes experimentos que quanto mais intensivo for o tratamento, *e.g.* vácuo no *feedstock* e maiores os tempos de agitação, menores serão as viscosidades das misturas e melhor será o empacotamento da fase sólida⁶. Estas variáveis de processamento atingem um valor limite, o qual ocorrerá para tempos de misturas que são diretamente dependentes das condições de processamento adotadas e das características do pó

⁶ A aplicação de vácuo minimiza o efeito da baixa taxa de cisalhamento do misturador planetário.

de partida. Esses tempos podem ser relativamente longos, > 50 h para o *feedstock* processado no misturador externo com ACR, ou curtos, ~20 h para o *feedstock* processado na injetora com vácuo e com AD, Fig. 4.9.

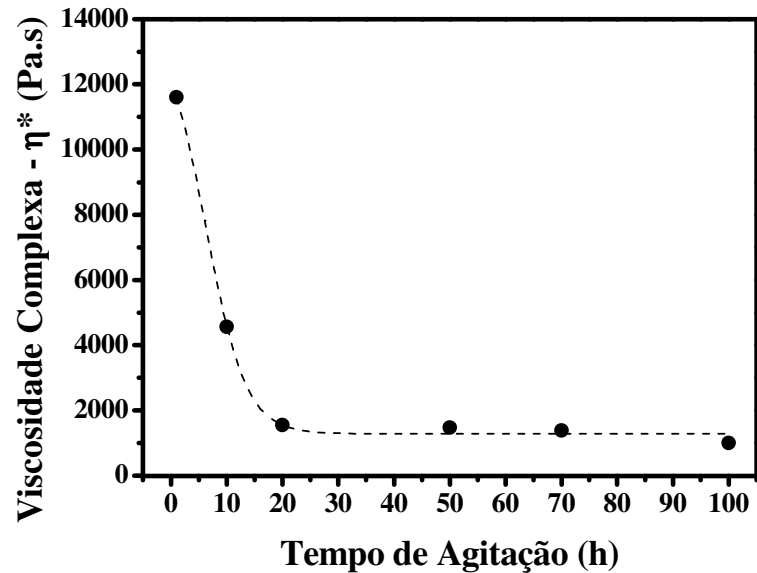


Figura 4.9: Viscosidade complexa *versus* tempo de agitação para injetora, com AD e com vácuo para frequência angular ω de 10 rad/s.

4.2 Efeito da composição

4.2.1 Ácidos carboxílicos

A obtenção de peças cerâmicas injetadas, com resistência mecânica controlada para a fabricação de produtos acabados com tolerâncias dimensionais estreitas, é diretamente dependente das condições de processamento, bem como da composição do *feedstock* [11, 15].

Para avaliar a influência que diferentes modificadores de superfície (ácidos oleico e/ou esteárico), ou a influência que diferentes percentuais de cera de carnaúba exercem na resistência ao fluxo do *feedstock*, foram conduzidos experimentos seguindo as condições de processamento descritas nas etapas anteriores.

Na análise termogravimétrica (*TGA*) apresentada na Fig. 4.10, pode-se observar que a perda de massa se dá principalmente na faixa de 170 °C a 300 °C, prosseguindo lentamente até cerca de 500 °C; além disso, verifica-se que independente do modificador de superfície utilizado a perda de massa ocorre basicamente no mesmo intervalo, sendo que as taxas de perda de massa das curvas apresentam um comportamento semelhante para as três formulações analisadas.

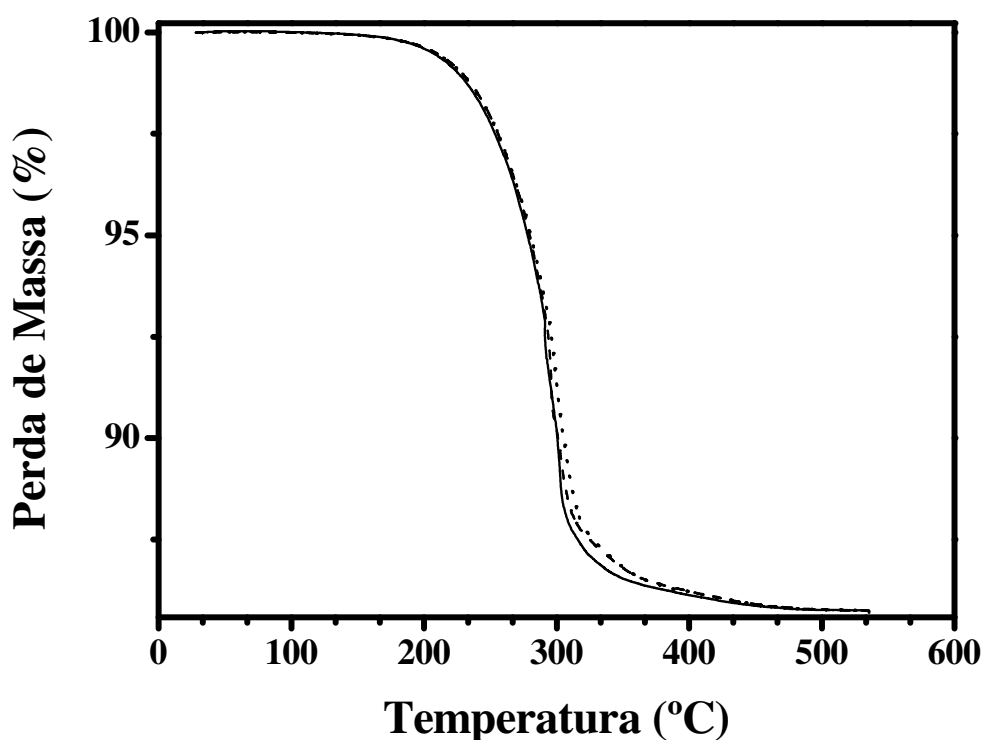


Figura 4.10: *TGA* das misturas preparadas com ácido oleico e ácido esteárico (.....), ácido oleico (---) e ácido esteárico (—).

A diferença no comportamento das curvas de *TGA* é muito pequena, sendo inconclusiva para a escolha do modificador de superfície ideal. Por este motivo foram feitos

análises reológicas dinâmicas com amostras contendo estas mesmas formulações, as quais estão descritas na Tabela 3.2.

Na Fig. 4.11 pode-se ver os resultados da variação dos módulos de armazenamento (G') e de perda (G'') em função da frequência angular para amostras contendo ácido esteárico, ácido oleico e uma terceira contendo os dois ácidos.

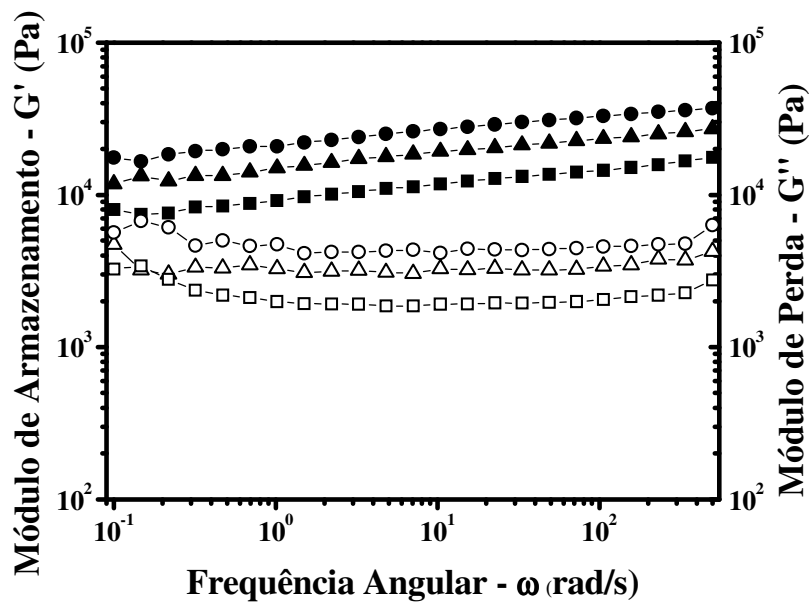


Figura 4.11: Módulos de armazenamento G' (símbolos cheios) e de perda G'' (símbolos vazados) versus frequência angular ω , para suspensões contendo ácido esteárico (●;○); ácido oleico (▲;△) e ácido esteárico e oleico (■;□).

Analisando o gráfico da Fig. 4.11, observa-se que $G'_{\text{Ác. Est.}} > G'_{\text{Ác. Olei.}} > G'_{\text{Ác. Olei. e Est.}}$. Este comportamento é um indício que a combinação entre os dois ácidos é a mais adequada para a moldagem por injeção em baixa pressão, pois a diminuição dos módulos elásticos do material contribui para a redução da viscosidade como observa-se na Fig. 4.12. Nesta figura vê-se que $\eta^*_{\text{Ác. Est.}} > \eta^*_{\text{Ác. Olei.}} > \eta^*_{\text{Ác. Olei. e Est.}}$; a viscosidade menor facilita o preenchimento do molde, exige menores pressões para a injeção e pode levar a um teor de sólidos maior, entre outras vantagens.

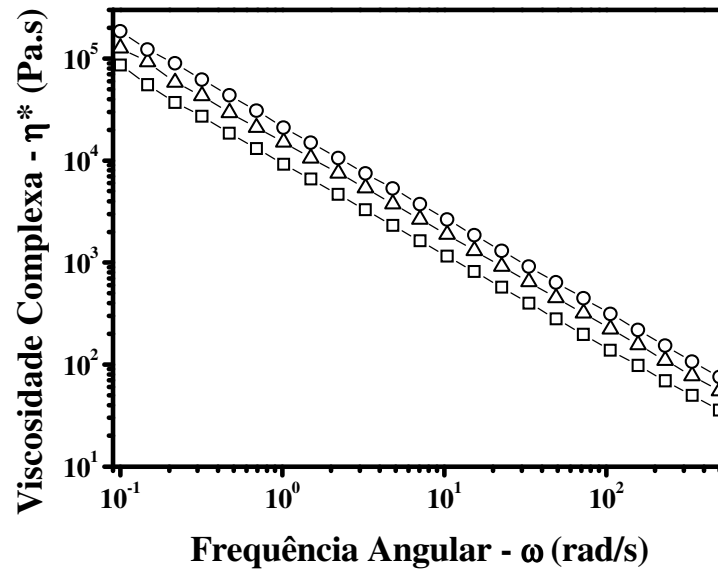


Figura 4.12: Viscosidade complexa η^* versus frequência angular ω , para suspensões contendo ácido esteárico (O), ácido oleico (Δ) e ácido esteárico e oleico (\square).

O mecanismo que causa a redução da viscosidade da mistura, quando se utiliza os dois ácidos (oleico e esteárico) juntos será objeto de trabalhos futuros.

4.2.2 Cera de carnaúba

As Figs. 4.13 e 4.14 apresentam a variação dos módulos de armazenamento (G') e de perda (G'') em função da frequência angular para diferentes proporções de cera de carnaúba (0%, 5%, 10% e 15%). É evidente o efeito da cera de carnaúba na reologia do V.O. quando comparam-se as curvas com 0% e 10%. Maiores teores de cera de carnaúba levam a valores menores de G' e G'' .

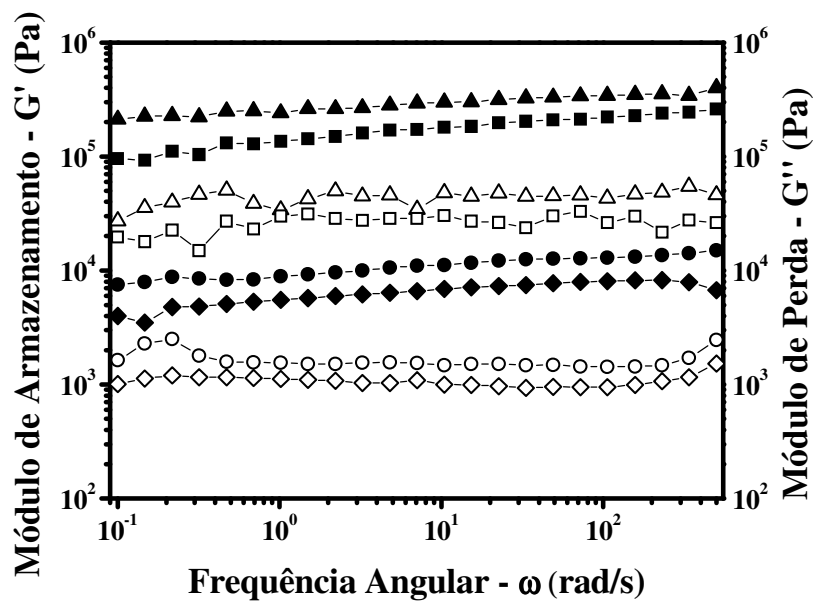


Figura 4.13: Módulos de armazenamento G' (símbolos cheios) e de perda G'' (símbolos vazados) versus frequência angular ω , para percentual em massa de cera de carnaúba nos ligantes de 0 % (\blacktriangle ; \triangle); 5 % (\blacksquare ; \square); 10 % (\bullet ; \circ) e 15 % (\blacklozenge ; \lozenge).

A Fig. 4.14 apresenta a média aritmética dos módulos de armazenamento G' e de perda G'' em função do percentual de cera de carnaúba presente no V.O. Este gráfico apresenta uma melhor visualização do efeito que a adição de cera de carnaúba exerce sobre os módulos elástico e viscoso. Pode-se perceber que o módulo de armazenamento decai exponencialmente com o aumento do percentual de cera de carnaúba na mistura. Uma

possível explicação para este fenômeno está no fato da cera de carnaúba atuar como um lubrificante interno da mistura facilitando assim a mobilidade das partículas.

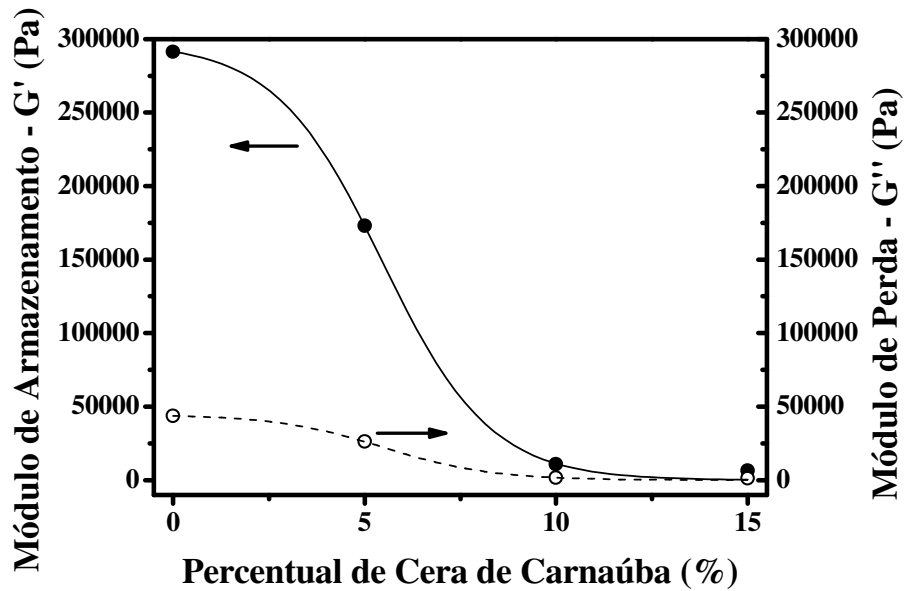


Figura 4.14: Média aritmética dos módulos de armazenamento G' (●) e de perda G'' (○) *versus* percentual de cera de carnaúba presente no V. O.

A viscosidade complexa em função da frequência angular, para diferentes percentuais em massa de cera de carnaúba nos ligantes (Fig. 4.15) mostra que a adição de cera de carnaúba diminui a viscosidade da suspensão. Este comportamento já havia sido observado em suspensões para MIBP em medidas de viscosidade aparente [42].

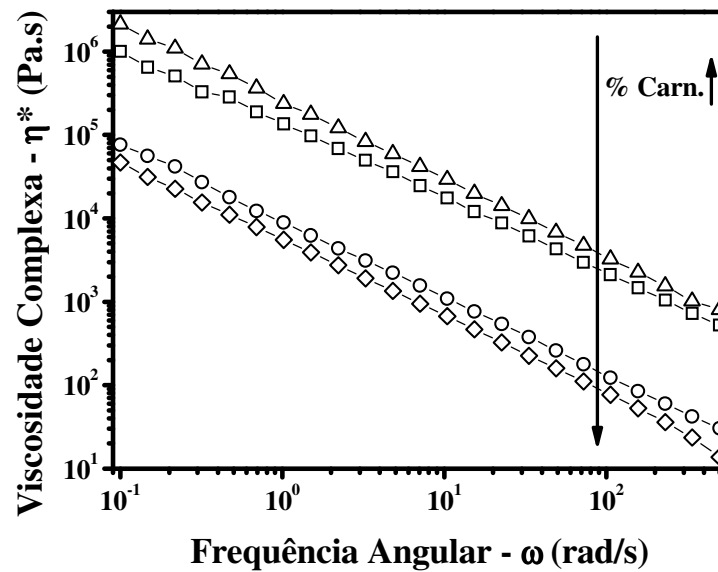


Figura 4.15: Viscosidade complexa η^* versus frequência angular ω , para percentual em massa de cera de carnaúba nos ligantes de 0 % (Δ); 5 % (\square); 10 % (\circ) e 15 % (\diamond).

Analisando os gráficos das Figs. 4.14 e 4.16, percebe-se que ao aumentar o percentual de cera de carnaúba no *feedstock*, o decaimento dos módulos de armazenamento (Fig. 4.14) e a viscosidade complexa (Fig. 4.16) não apresentam um comportamento linear. No caso da viscosidade complexa, um aumento de 5% para 10% no percentual de cera de carnaúba gera uma queda na viscosidade de aproximadamente 16x, já ao aumentar o percentual de 10% para 15% a queda na viscosidade é de aproximadamente 1,6x. Este comportamento é uma indicação de que percentuais de cera de carnaúba maiores que 10% não geram mudanças significativas na viscosidade da mistura.

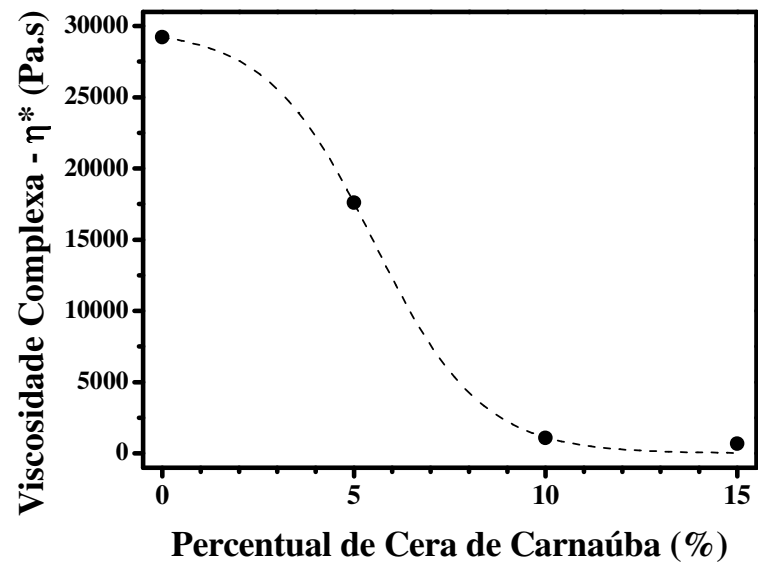


Figura 4.16: Viscosidade complexa η^* versus percentual mássico de cera de carnaúba, para frequência angular ω de 10 rad/s.

Conclusões

As misturas com a AD apresentaram densidades após sinterização superiores às amostras que foram obtidas com a ACR, justificando assim a desaglomeração do pó antes da mistura com os componentes orgânicos.

Também foi observado que a ação do vácuo durante a mistura tem grande influência na densidade a verde e na viscosidade do *feedstock*. De fato, a presença de bolhas de ar é fator predominante para o controle da viscosidade e densidade final da mistura para injeção.

A mistura realizada no misturador externo exibiu viscosidade a verde e densidade após a sinterização similar à mistura preparada no tanque da própria injetora. Deste modo, pode-se usar um misturador planetário do tipo comercial (com pá simples) e realizar a mistura dos ligantes com o pó cerâmico, desde que seja aplicado vácuo por pelo menos 1 hora antes da injeção do *feedstock*. O uso de um misturador externo na MIBP diminui o tempo de processamento das peças cerâmicas, pois elimina a necessidade de interromper a injeção das peças para realizar a mistura do V.O. com o pó.

Com relação ao agente modificador de superfície, foi observado que os dois agentes (ácido oleico e esteárico) usados simultaneamente reduzem a viscosidade complexa do *feedstock* para MIBP, quando comparado a viscosidade complexa do *feedstock* contendo apenas um dos ácidos. O mecanismo que explica este fenômeno ainda não está claro e será objeto de estudos futuros.

A redução da viscosidade do *feedstock*, com o aumento do percentual de cera de carnaúba facilita o preenchimento do molde, diminuindo com isso a possibilidade de surgimento de defeitos no momento da injeção, o que pode auxiliar na redução do número de peças rejeitadas.

O presente trabalho mostrou o efeito que a presença de cera de carnaúba exerce sobre o comportamento reológico do *feedstock* destinado à MIBP. Uma continuidade para este trabalho é o estudo do efeito das demais ceras utilizadas no *feedstock* (cera de parafina e cera de polietileno), sobre a sua viscosidade. Através desta informação e usando uma análise estatística é possível otimizar a formulação e apartir daí avaliar a possibilidade de aumentar o teor de sólidos na mistura. A mistura com percentual maior de pó reduz a perda de massa na etapa de remoção dos ligantes, reduzindo com isso a contração da peça sinterizada, o que minimiza a possibilidade do surgimento de defeitos nesta etapa crítica do processamento.

Referências bibliográficas:

- [1] J. E. ZORZI, *Produção de peças de cerâmica avançada com perfil complexo*. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS-PGCIMAT), Porto Alegre - RS, Brasil, 2001.
- [2] J. E. ZORZI, C. A. PEROTTONI, J. A. H. da JORNADA, *Moldagem por Injeção em Baixa Pressão de Peças Complexas de Cerâmicas Avançadas Produzidas com Pós Submicrométricos*. *Cerâmica*, 50: 202–208, 2004.
- [3] J. E. ZORZI, *Hard-Skin Development During Binder Removal From Al₂O₃ Based Green Ceramic Bodies*. *J. Mater. Sci.*, 37: 1801–1807, 2002.
- [4] C. B. CARTER, M. G. NORTON, *Ceramic Materials: Science and Engineering*. Springer: New York, 2007.
- [5] P. BOCH, J. C. NIEPCE, *Ceramic Materials: Processes, Properties and Applications*. ISTE: Chippenham, 2007.
- [6] H. G. RIELLA, *Cerâmica dos Minerais à Porcelana*. Tecart: São Paulo, 2010.
- [7] J. S. REED, *Principles of Ceramics Processing*. 2ª Ed., John Wiley & Sons: New York, 1995.
- [8] I. R. OLIVEIRA, A. R. STUDART, R. G. PILEGGI, V. C. PANDOLFELLI, *Dispersão e empacotamento de partículas: princípios e aplicações em processamento cerâmico*. Fazendo Arte: São Paulo, 2000.
- [9] D. W. RICHERSON, *Modern Ceramic Engineering: Properties, Processing, and Use in Desing*. 2ª Ed., Marcel Dekker: New York, 1992.
- [10] J. A. MANGELS, *Low-Pressure Injection Molding*. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 73: 37-41, 1994.

- [11] R. M. GERMAN, A. BOSE, *Injection Molding of Metal and Ceramics*. Metal Powder Industries Federation: New Jersey, 1997.
- [12] R. KNITTER, W. BAUER, D. GÖING, J. HAUSSELT, *Manufacturing of Ceramic Microcomponents by a Rapid Prototyping Process Chain*. *Adv. Eng. Mater.*, 3: 49–54, 2001.
- [13] H. BALTES, O. BRAND, G. K. FEDDER, C. HIEROLD, J. KORVINK, O. TABATA, *Advanced Micro and Nanosystems Vol. 3. Microengineering of Metals and Ceramics*. Wiley-VCH: Weinheim, 2005.
- [14] R. LENK, A. Ph. KRIVOSHCHEPOV, *Effect of Surface-Active Substances on the Rheological Properties of Silicon Carbide in Paraffin*. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 83: 273-276, 2000.
- [15] B. C. MUTSUDDY, R. G. FORD, *Ceramic Injection molding*. Chapman & Hall: London, 1995.
- [16] Z. S. RAK. *New trends in powder injection molding*. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 38: 3-4, 1999.
- [17] H. A. BARNES, *A Handbook of Elementary Rheology*. University of Wales Institute of Non-Newtonian Fluid Mechanics, Department of Mathematics, University of Wales Aberystwyth: Aberystwyth, 2000.
- [18] Ficha Técnica da Petrobras “Parafinas Industriais”, disponível em: <http://www.br.com.br/wps/wcm/connect/71707e8043a7993fb51dbfecc2d0136c/ft-quim-parabrax-mole-bs.pdf?MOD=AJPERES>
- [19] B. ELVERS, S. HAWKINS, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. A28, VCH: Alemanha, 1996.

- [20] H. BENNETT, *Commercial waxes natural and synthetic*. Chemical Publishing: New York, 1944.
- [21] S. T. LIN, R. M. GERMAN. *Interaction between binder and powder in injection moulding of alumina*. J. Mater. Sci. . 29: 5207–5212, 1994.
- [22] S. NOVAK, K. VIDOVIČ, M. SAJKO, T. KOSMAČ, *Surface Modification of alumina powder for LPIM*. J. Eur. Ceram. Soc., 17: 217-223, 1997.
- [23] S. NOVAK, S. M. H. OLHERO, J. M. F. FERREIRA, A. ZUPANČIČ, *Rheological Properties of Paraffin Suspensions of Surface-Modified Alumina Powder for Low-Pressure Injection Molding*. Rheol. Acta, 43: 559-566, 2004.
- [24] T. Y. CHAN, S. T. LIN, *Effect of Stearic Acid on the Injection Molding of Alumina*. J. Am. Ceram. Soc., 78: 2746-2752, 1995.
- [25] V. M. B. MOLONEY, D. PARRIS, M. J. EDIRISINGHE, *Rheology of zirconia Suspensions in a Nonpolar Organic Medium*. J. Am. Ceram. Soc., 78: 3225-3232, 1995.
- [26] J. MA, L.C. LIM. *Effect of particle size distribution on sintering of agglomerate-free submicron alumina powder compacts*. J. Eur. Ceram. Soc., 22: 2197–2208, 2002.
- [27] S. MURAKAMI, K. RI, T. ITOH, N. IZU, W. SHIN, K. INUKAI, Y. TAKAHASHI, Y. ANDO, *Influence of particle size and aggregation state of alumina on the rheology of a ceramic paste with an organic binder of ethylene–vinyl acetate copolymer and stearic acid*. Ceramics International, 38: 1591–1597, 2012.
- [28] F. F. LANGE. *Powder Processing Science and Technology for Increased Reliability*. J. Am. Ceram. Soc., 72: 3–15, 1989.
- [29] A. BOSE, *Advances in Particulate Materials*. Butterworth-Heinemann: Boston, 1995.

- [30] B. LOEBBECKE, R. KNITTER, J. HAUßELT. *Rheological properties of alumina feedstocks for the low-pressure injection moulding process*. J. Eur. Ceram. Soc. 29: 1595-1602, 2009.
- [31] T. HANEMANN, K. HONNEF. *Process chain development for the realization of zirconia microparts using composite reaction molding*. Ceramics International. 35: 269–275, 2009.
- [32] G. SCHRAMM, *A Practical Approach to Rheology and Rheometry*. 2^a edition, Karlsruhe: Gebrueder HAAKE GmbH, 1998.
- [33] C. W. MACOSKO, *Rheology Principles, Measurements, and Applications*. Wiley-VCH: New York, 1994.
- [34] 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.
- [35] R. A. BARBIERI, “*Influência da temperatura de sinterização nas propriedades mecânicas de molas de alumina injetadas em baixa pressão*”, Programa de Pós-Graduação em Materiais - PGMAT - UCS, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul - RS, 2011.
- [36] M. J. P. M. RIBEIRO, J. C. C. ABRANTES. *Moagem em Moinho de Bolas: Estudo de algumas Variáveis e Otimização Energética do Processo*. Cerâmica Industrial, 6: 7-11, 2001.
- [37] ASTM C373 – 88 (Reapproved 2006). *Standard Test Method for Water Absorption, Bulk Density, Apparent Porosity, and Apparent Specific Gravity of Fired Whiteware Products*.
- [38] G. L. HARRIS, J. A. TORRES. *Selected Laboratory and Measurement Practices, and Procedures to Support Basic Mass Calibrations*. National Institute of Standards and Technology: Gaithersburg, 2003.

- [39] A. P. SILVA, A. M. SEGADÃES, T. C. DEVEZAS, *Aplicação de métodos estatísticos na otimização da densidade de empacotamento de distribuições de pós de alumina*. *Cerâmica* 50: 345-354, 2004.
- [40] R. M. GERMAN. *Coarsening in Sintering: Grain Shape Distribution, Grain Size Distribution, and Grain Growth Kinetics in Solid-Pore Systems*. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 35: 263–305, 2010.
- [41] R. A. BARBIERI, J. E. ZORZI, C. A. PEROTTONI. *Influence of Sintering Temperature on the Mechanical Properties of Alumina Springs*. *Int. J. Appl. Ceram. Tech.*, 9: 599-605, 2012.
- [42] R. E. F. Q. NOGUEIRA, A. C. BEZERRA, F. C. dos SANTOS, M. R. de SOUZA, W. ACCHAR. *Low-pressure injection molding of alumina ceramics using a carnauba wax binder: preliminary results*. *Key Eng. Mater.*, 189: 67-72, 2001.
- [43] D. HALLIDAY, R. RESNICK, J. WALKER; trad. e rev. técnica Ronaldo Sérgio de Biasi, *Fundamentos de Física*. 8ª Ed., Vol. 1: Mecânica, LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A.: Rio de Janeiro, 2009.
- [44] H. ANTON, I. BIVENS, S. DAVIS; trad. Claus Ivo Doering, *Cálculo*. 8ª Ed., Vol. 1, Bookman: Porto Alegre, 2007.

Apêndice A

Lista de abreviaturas e símbolos

ACR : Alumina como Recebida;

AD : Alumina Desaglomerada;

ASTM : *American Society of Testing and Materials*;

DMA : Análise Dinâmico Mecânica (do inglês *Dynamic Mechanical Analysis*);

d_C : Densidade do Corpo Sólido;

d_L : Densidade do Líquido;

dt : Taxa de Variação do Tempo;

dV : Taxa de Variação da Velocidade;

dy : Taxa de Variação da Distância;

$d\theta$: Taxa de Variação do Ângulo (θ);

D_{10} : Tamanho de partícula correspondente a 10% da distribuição cumulativa;

D_{50} : Tamanho de partícula correspondente a 50% da distribuição cumulativa;

D_{90} : Tamanho de partícula correspondente a 90% da distribuição cumulativa;

G^* : Módulo Complexo;

G' : Módulo Elástico ou Módulo de Armazenamento;

G'_{1h} : Módulo Elástico após 1 hora de Agitação;

G'_{100h} : Módulo Elástico após 100 horas de Agitação;

$G'_{\text{Ác. Est.}}$: Módulo Elástico da Amostra Contendo Ácido Esteárico;

$G'_{\text{Ác. Olei.}}$: Módulo Elástico da Amostra Contendo Ácido Oleico;

$G'_{\text{Ác. Olei. e Est.}}$: Módulo Elástico da Amostra Contendo Ácido Oleico e Ácido Esteárico;

G'' : Módulo Viscoso ou Módulo de Perda;

Gap : Distância entre as Placas do Reômetro;

K : Coeficiente de Consistência;

LATAM : Laboratório de Tecnologias Ambientais;

MIBP : Moldagem por Injeção em Baixa Pressão;

mesh : Malha da Peneira;

m_{AP} : Massa Aparente;

m_C : Massa do Corpo Sólido;

P.F. : Ponto de Fusão;

pH : Potencial Hidrogeniônico;

PP : Placa-placa;

psi : Libra Força por Polegada Quadrada (do inglês *Pound Force per Square Inch*);

qd/rv : Quadros por Revolução;

R : Raio do Eixo Planetário;

RVL : Região de Viscoelasticidade Linear;

r : Raio da Pá Agitadora;

$r(y)$: Raio da Pá em Função da Altura (y);

rpm : Rotação por Minuto;

s/qd : Segundos por Quadro;

S_W : Declive da Distribuição Cumulativa Normal;

T : Temperatura;

TGA : Análise Termogravimétrica (do inglês *Thermal Gravimetric Analysis*);

$TGA_{\text{Ác. Est.}}$: TGA da Amostra Contendo Ácido Esteárico;

$TGA_{\text{Ác. Olei.}}$: TGA da Amostra Contendo Ácido Oleico;

$TGA_{\text{Ác. Olei. e Est.}}$: TGA da Amostra Contendo Ácido Oleico e Ácido Esteárico;

V : Velocidade Linear;

V_M : Velocidade Linear Média;

V.O. : Veículo Orgânico;

W_B : Frações em peso de Ligante;

W_P : Frações em Peso de Pó;

y_{MAX} : Altura Máxima que a Massa Alcança na Pá;

γ : Deformação;

γ_0 : Amplitude da Deformação;

$\gamma(t)$: Deformação em Função do Tempo;

$\dot{\gamma}$: Taxa de Cisalhamento;

$\dot{\gamma}(t)$: Taxa de Cisalhamento em Função do Tempo;

δ : Ângulo de Fase ou Ângulo de Perda;

$\tan \delta$: Fator de Perda;

η : Viscosidade;

η^* : Viscosidade Complexa;

η^*_{1h} : Viscosidade Complexa após 1 hora de Agitação;

η^*_{100h} : Viscosidade Complexa após 100 horas de Agitação;

$\eta^*_{\text{Ác. Est.}}$: Viscosidade Complexa da Amostra Contendo Ácido Esteárico;

$\eta^*_{\text{Ác. Olei.}}$: Viscosidade Complexa da Amostra Contendo Ácido Oleico;

$\eta^*_{\text{Ác. Olei. e Est.}}$: Viscosidade Complexa da Amostra Contendo Ácido Oleico e Ácido Esteárico;

η_B : Viscosidade do Ligante;

η_M : Viscosidade da Mistura;

ρ_B : Densidade do Ligante;

ρ_M : Densidade da Mistura;

ρ_P : Densidades do Pó;

ρ_s : Densidade da Amostra Sinterizada;

ρ_v : Densidades da Amostra a Verde;

τ : Tensão de Cisalhamento;

τ_0 : Amplitude de Tensão de Cisalhamento;

$\tau(t)$: Tensão de Cisalhamento em Função do Tempo;

ϕ : Carga de Sólidos;

ϕ_C : Carregamento de Sólidos Crítico;

ω : Frequência Angular;

ω_R : Velocidade Angular do Eixo Planetário;

ω_r : Velocidade Angular da Pá Agitadora;

Apêndice B

Cálculo da taxa de cisalhamento dos equipamentos⁷

A taxa de cisalhamento é a razão entre a velocidade linear na borda da pá agitadora e a distância média entre a pá agitadora e o recipiente, equação B.1 [17, 32].

$$\dot{\gamma} = \frac{dV}{dy} \quad \text{B.1}$$

1. A velocidade linear é calculada como o produto entre a velocidade angular e o raio da pá, equação B.2 [43].

$$V = \omega.r \quad \text{B.2}$$

2. Por tratar-se de um equipamento com movimento planetário Fig. B.3, o cálculo da velocidade foi dividido em duas etapas, velocidade da pá e velocidade do eixo planetário, equação B.3.

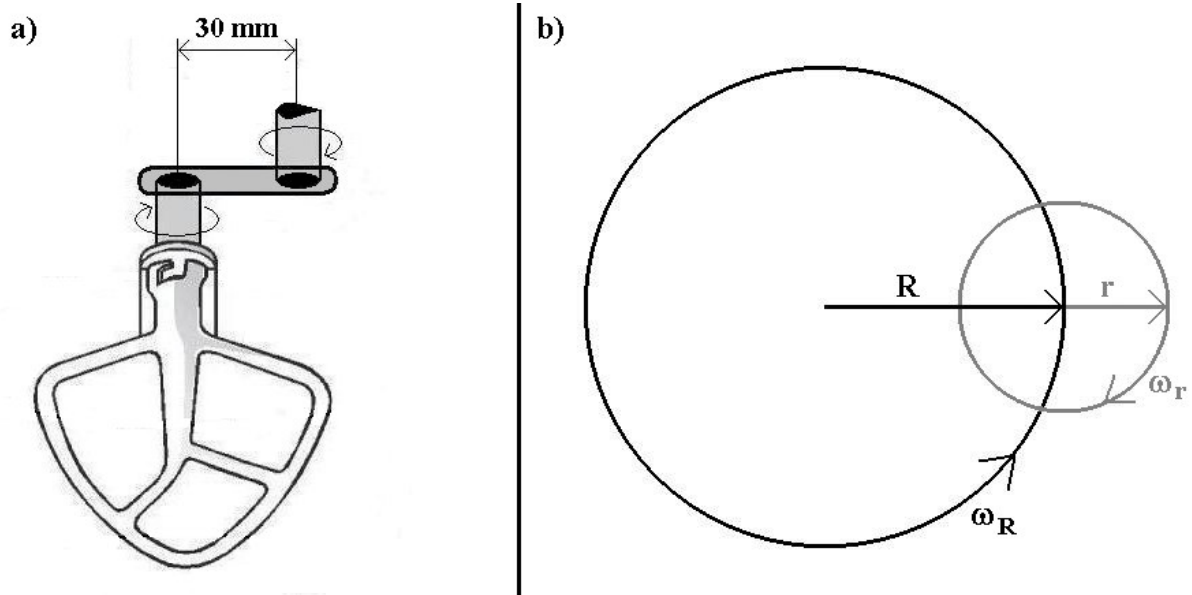


Figura B.1: a) Esquema da pá e do eixo planetário; b) sentido de rotação e raio, sendo R = raio do eixo planetário, r = raio da pá agitadora, ω_R = velocidade angular do eixo planetário e ω_r = velocidade angular da pá agitadora.

⁷ Aqui mostrado para o misturador planetário, sendo que para a injetora o processo é análogo.

$$V = \omega_r \cdot r - \omega_R \cdot R \quad \text{B.3}$$

3. Para o cálculo da velocidade angular equação B.4, o equipamento foi filmado e o filme foi aberto quando a quadro [43].

$$\omega = \frac{d\theta}{dt} \quad \text{B.4}$$

4. Sabendo que a câmera fotográfica filma a uma velocidade de 20 quadros por segundo, contam-se quantos quadros o eixo ou a pá levam para completar uma revolução completa⁸, de posse destas informações calculam-se a velocidade angular do eixo e da pá agitadora.

Velocidade Angular do Eixo:

$$\frac{1}{20} \text{ s/qd} \times 12,6 \text{ qd/rv} = 0,63 \text{ s/rv}$$

$$\omega_R = \frac{2\pi \text{ rad}}{0,63 \text{ s}} = 9,97 \text{ rad/s}$$

Velocidade Angular da Pá:

$$\frac{1}{20} \text{ s/qd} \times 5,5 \text{ qd/rv} = 0,28 \text{ s/rv}$$

$$\omega_r = \frac{2\pi \text{ rad}}{0,28 \text{ s}} = 22,44 \text{ rad/s}$$

5. O raio do eixo é $R = 30 \text{ mm}$, já o raio da pá varia com altura Fig. B.1, sendo assim para calcular a velocidade linear na borda da pá mediu-se seu raio com um passo de aproximadamente $0,7 \text{ mm}$ no equipamento para medidas tridimensionais marca Zeiss modelo Gage Max no Laboratório de Novas Tecnologias e Prototipagem (LNTP) da UCS, então utilizando o *software* fityk 1.1.1 ajustou-se a melhor função que descreve a curva $r(y)$, sendo $r = \text{raio da pá}$ e $y = \text{altura}$, equação B.5.

⁸ Para minimizar a incerteza, contaram-se quantos quadros o eixo ou a pá levaram para dar 10 revoluções completas, e dividiu-se o resultado por 10.

$$r(y) = a_6 y^6 + a_5 y^5 + a_4 y^4 + a_3 y^3 + a_2 y^2 + a_1 y + a_0$$

$$a_6 = -9,4 \times 10^{-10}$$

$$a_5 = 2,9 \times 10^{-7}$$

$$a_4 = -3,7 \times 10^{-5}$$

$$a_3 = 2,3 \times 10^{-3}$$

$$a_2 = -7,9 \times 10^{-2}$$

$$a_1 = 2,3$$

$$a_0 = 8,7$$

B.5

6. Conhecendo a função $r(y)$, pode-se calcular a velocidade linear média na borda da pá através da sua integração, equação B.6 [44].

$$V_M = \frac{\int_0^{y_{MAX}} \omega_r r(y) dy}{y_{MAX}}$$

B.6

Onde: y_{MAX} = altura máxima que a massa alcança na pá.

7. Assim a velocidade linear na borda da pá é calculada pela equação B.7.

$$V = -\omega_R R + \frac{\int_0^{y_{MAX}} \omega_r r(y) dy}{y_{MAX}}$$

B.7

Resolução:

$$V = -\omega_R R + \frac{\int_0^{y_{MAX}} \omega_r r(y) dy}{y_{MAX}}$$

$$V = -\omega_R R + \frac{\omega_r \int_0^{y_{MAX}} r(y) dy}{y_{MAX}}$$

$$V = -9,97 \times 30 + \frac{22,44 \int_0^{34,55} (a_6 y^6 + a_5 y^5 + a_4 y^4 + a_3 y^3 + a_2 y^2 + a_1 y + a_0) dy}{y_{MAX}}$$

$$V = -299,1 + \frac{22,44 \left[\frac{a_6 y^7}{7} + \frac{a_5 y^6}{6} + \frac{a_4 y^5}{5} + \frac{a_3 y^4}{4} + \frac{a_2 y^3}{3} + \frac{a_1 y^2}{2} + a_0 y \right]_0^{34,55}}{y_{MAX}}$$

$$V = -299,1 + \frac{22,44(1.116,62)}{34,55}$$

$$V = 426,14 \frac{mm}{s}$$

8. A pá agitadora e o recipiente foram medidos no equipamento para medidas tridimensionais marca Zeiss modelo Gage Max.
9. Após fazer o desenho do equipamento no *software* SolidWorks, com a ferramenta de cotagem mediu-se a distância mínima e a distância máxima entre a pá de agitação e a superfície do recipiente, com um passo de 3 mm partindo do fundo do recipiente até a altura máxima que a massa atingia de aproximadamente 40 mm, Fig. B.2.

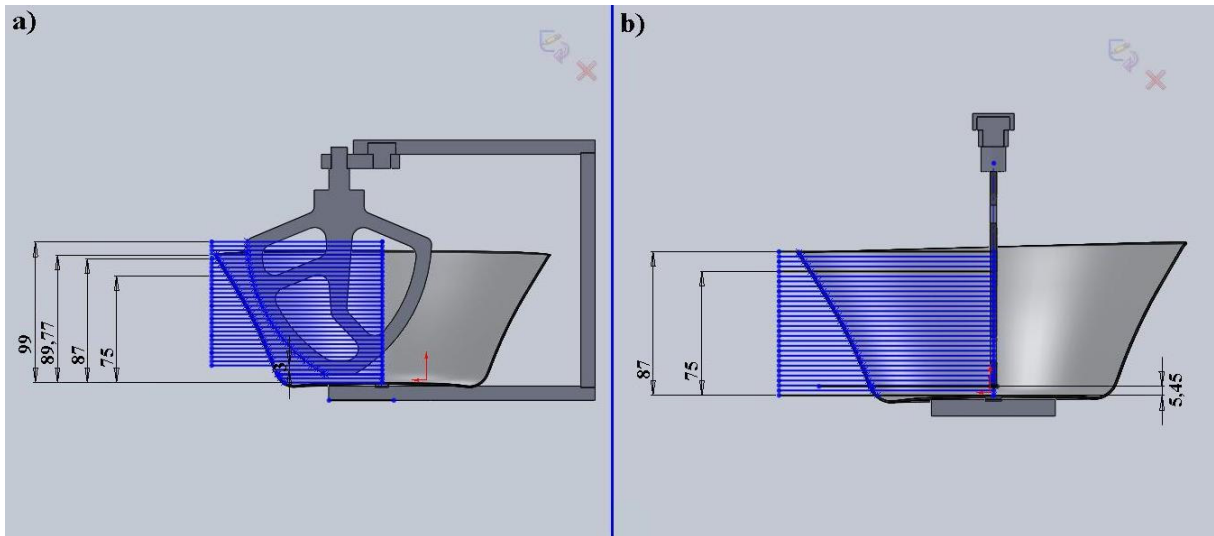


Figura B.2: a) Menor distância entre a pá e o recipiente e b) maior distância entre a pá e o recipiente.

10. Dividiu-se a soma das medidas pelo número das mesmas, obtendo-se a distância média entre a pá de agitação e o recipiente igual a $y = 49,68 \text{ mm}$.
11. Com os valores obtidos em 7. e 10. calcula-se a taxa de cisalhamento do misturador planetário.

$$\dot{\gamma} = \frac{V}{y}$$

$$\dot{\gamma} = \frac{426,14 \text{ mm/s}}{49,68 \text{ mm}}$$

$$\dot{\gamma} = 8,6 \text{ s}^{-1}$$

Apêndice C

Ensaio para a determinação da região de viscoelasticidade linear

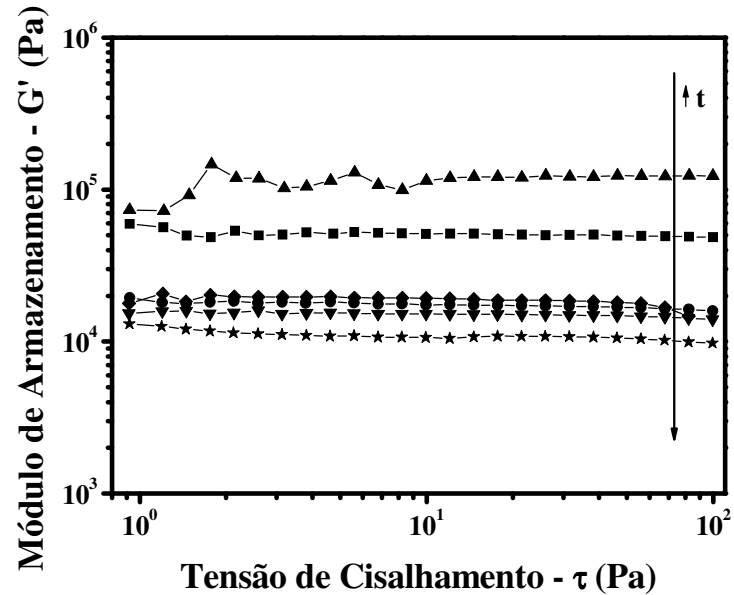


Figura C.1: Módulos de armazenamento G' versus tensão de cisalhamento τ , para tempos de agitação iguais a 1 h (▲); 10 h (■); 20 h (●); 50 h (◆); 70 h (▼) e 100 h (★).

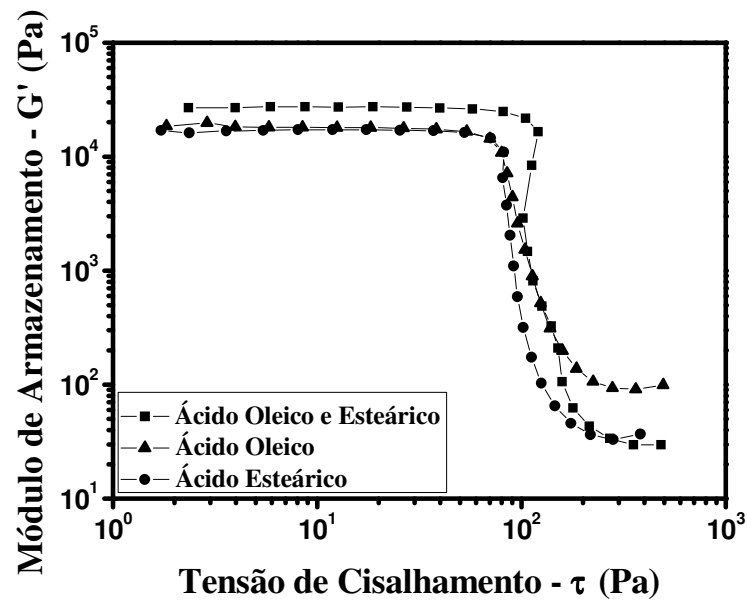


Figura C.2: Módulos de armazenamento G' versus tensão de cisalhamento τ , para diferentes modificadores de superfície.

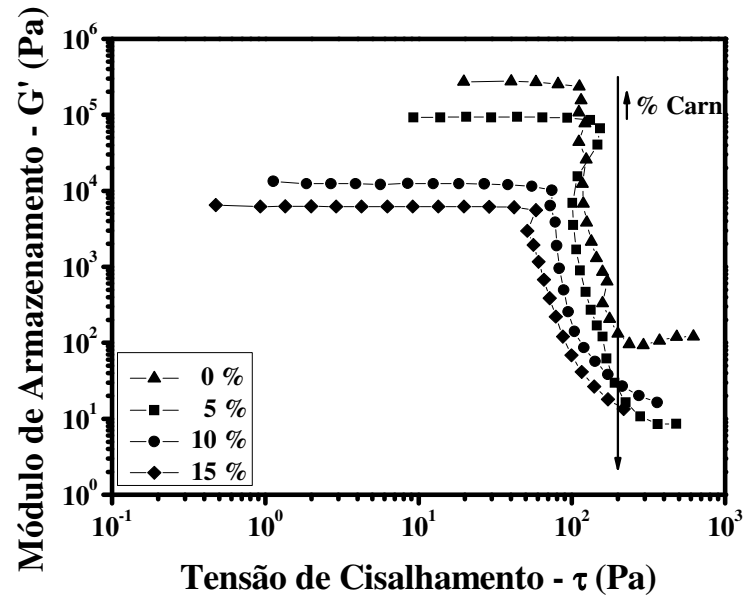


Figura C.3: Módulos de armazenamento G' versus tensão de cisalhamento τ , para diferentes percentuais de cera de carnaúba.