

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
Escola de Engenharia  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais-  
PPGEMM

***CONFORMAÇÃO DE CERÂMICAS DE ALTA TECNOLOGIA  
COM FORMAS COMPLEXAS***

**JANETE EUNICE ZORZI**

Dissertação para obtenção do título de Mestre  
em Engenharia

Porto Alegre  
1996

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
Escola de Engenharia  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais-  
PPGEMM

***CONFORMAÇÃO DE CERÂMICAS DE ALTA TECNOLOGIA  
COM FORMAS COMPLEXAS***

**JANETE EUNICE ZORZI**  
Eng. Química

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e dos Materiais - PPGEMM, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de concentração: Ciência dos Materiais.

Porto Alegre  
1996

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e aprovada em forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. João Alziro Herz da Jornada

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Ricardo Emílio Ferreira Quevedo Nogueira

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Dra. Ruth Hinrichs

À minha família,  
ao Cláudio.



## AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Professor Jornada por ser mais que um orientador para todos nós do Laboratório de Altas Pressões. Agradeço ao Cláudio por estar sempre presente em todos os momentos importantes da minha vida.

Agradeço a todos os colegas do LAP pelo auxílio que sempre me prestaram nos momentos de dificuldade. Em especial agradeço ao pessoal da sala L101 (Laboratório de Cerâmica) que souberam partilhar o espaço pequeno da sala sem que houvessem atritos.

Agradeço ao pessoal da eletrônica, oficina mecânica, oficina de vidros, biblioteca e laboratório de difração de raios X do Instituto de Física pela paciência e atenção dispensadas, em especial ao Mauro Fin, Gerson, César, Sílvia, Otelo e a Geci.

Agradeço ao Instituto de Química e Escola de Engenharia pelos serviços prestados. Também agradeço às secretárias da Engenharia e da Física pela colaboração.

Agradeço ao Eng. Carlos Flister da empresa Johannes Ltda., por ter confiado em nosso trabalho.

Agradeço ao pessoal da Universidade Federal de Santa Catarina, em especial ao Professor Walter Weingaertner e à Flávia por colaborarem conosco.

Agradeço aos bolsistas de iniciação científica que trabalharam conosco, em especial ao Rogério e ao Gúliver que sempre estiveram dispostos a aprender e ensinar.

Agradeço a todos os funcionários da UFRGS que se mostraram prestativos durante a execução deste trabalho, desde o faxineiro e o almoxarife até o pessoal mais ligado ao LAP, como a Giovanna, o Pedro, o Auri, a Sttefânia e a Helena, que não mediram esforços para que a pesquisa não parasse.

Também agradeço à empresa Alcoa S.A. pelo auxílio prestado, e às outras empresas que sempre colaboraram conosco.

Agradeço ao meu tio Luiz, por sempre me ajudar nos momentos em que precisei.

Agradeço ao CNPq pela bolsa de mestrado.

E finalmente, agradeço a todos aqueles que, de uma forma ou de outra, colaboraram conosco e também aqueles que nos procuraram pedindo ajuda, pois eles enriqueceram este trabalho.

# Índice

Lista de Figuras	viii
Lista de Tabelas	xi
Lista de Abreviaturas e Símbolos	xii
Resumo	xiii
Abstract	xiv
<b>1 Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2 Materiais Cerâmicos</b>	<b>6</b>
2.1 Propriedades	6
2.2 Fabricação de Materiais Cerâmicos	8
2.3 Processos de Conformação	12
2.4 Fabricação por Pressão	13
2.4.1 Prensagem Uniaxial a Seco	14
2.4.2 Prensagem a Quente	17
2.4.3 Prensagem Isostática	17
2.5 Extrusão	19
2.6 Moldagem por Injeção	20
2.6.1 Aditivos para Injeção	22
2.6.2 Composição e Mistura	23
2.6.3 Injetora	23
2.6.4 Moldagem por Injeção a Baixa Pressão	24
2.6.5 Remoção do Ligante	25
2.7 Colagem de Fita	26
2.8 Colagem de Barbotina	27
2.8.1 Princípios Físicos da Colagem	28
2.8.2 Aditivos	30
2.8.3 Moldes	31
2.8.4 Secagem	34
2.9 Usinagem a Verde	37
2.10 Outros Processos	38
2.11 Processos de Finalização	38
2.11.1 Sinterização	38
2.11.2 Acabamento	45
<b>3 Trabalho Experimental</b>	<b>46</b>
3.1 Matérias-Primas	47
3.2 Colagem de Barbotina	48
3.2.1 Procedimento	49
3.2.2 Moldes de Gesso	51
3.3 Usinagem a Verde	53
3.3.1 Critério de Usinabilidade	54
3.3.2 Influência de Diferentes Impregnantes	56

3.4	Prensagem a Seco . . . . .	58
3.4.1	Moldes . . . . .	58
3.4.2	Prensagem . . . . .	59
3.4.3	Passos para a Prensagem . . . . .	60
3.5	Moldagem por Injeção a Baixa Pressão . . . . .	61
3.5.1	Equipamento . . . . .	62
3.5.2	Procedimento . . . . .	62
3.5.3	Injeção . . . . .	63
3.5.4	Extração do Ligante . . . . .	63
3.6	Sinterização . . . . .	64
<b>4</b>	<b>Resultados e Discussão</b>	<b>65</b>
4.1	Colagem de Barbotina . . . . .	65
4.2	Usinagem a Verde . . . . .	69
4.3	Prensagem a Seco . . . . .	75
4.4	Moldagem por Injeção a Baixa Pressão . . . . .	78
<b>5</b>	<b>Conclusões</b>	<b>82</b>
<b>6</b>	<b>Apêndice</b>	<b>86</b>
<b>7</b>	<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>92</b>

## LISTA DE FIGURAS

2.1-Concentração de tensões em material frágil . . . . .	8
2.2-Fluxograma do processamento de materiais cerâmicos . . . . .	9
2.3-Arranjo de empacotamento de partículas . . . . .	11
2.4-Mistura de pós com diferentes granulometrias . . . . .	12
2.5-Diagrama do processo de prensagem a seco . . . . .	14
2.6-Prensagem a seco . . . . .	15
2.7-Distribuição de densidade aparente total . . . . .	15
2.8-Modelo de encapsulamento em prensagem isostática . . . . .	18
2.9-Máquina extrusora à vácuo . . . . .	19
2.10-Máquina de moldagem plástica . . . . .	20
2.11-Corte esquemático de uma injetora . . . . .	24
2.12-Corte esquemático de uma injetora de baixa pressão . . . . .	25
2.13-Fabricação por colagem de fita . . . . .	27
2.14-Processo de colagem de barbotina . . . . .	28
2.15-Peças feitas por colagem . . . . .	29
2.16-Efeito do dispersante na viscosidade da barbotina . . . . .	31
2.17-Bolhas em peça de alumina . . . . .	33
2.18-Processo de absorção de água pelo gesso . . . . .	33
2.19-Velocidade de absorção de água versus água absorvida . . . . .	34
2.20-Tipos de distribuição de água . . . . .	35
2.21-Esquema dos mecanismos de sinterização . . . . .	41
2.22-Contornos de grãos de alumina pura sinterizada . . . . .	45
3.1-Desenhos de guia-fios . . . . .	47



3.2-Desenhos de moldes . . . . .	53
3.3-Esquema de usinagem de um corpo-de-prova cilíndrico . . . . .	56
3.4-Esquema de usinagem de corpos-de-prova com formato de cone truncado sem e com ranhuras . . . . .	56
3.5-Matriz para prensagem . . . . .	59
3.6-Prensagem a seco . . . . .	60
3.7-Guia-fio redondo prensado . . . . .	61
4.1-Molde de gesso da sapata tensora . . . . .	66
4.2-Peças defeituosas feitas por colagem . . . . .	67
4.3-Guia-fios da indústria têxtil feitos por colagem . . . . .	67
4.4-Corpo-de-prova cilíndrico com pinça de madeira . . . . .	70
4.5-Cilindro de alumina impregnado com PVA e usinado . . . . .	71
4.6-Espectro Raman da parafina . . . . .	72
4.7-Corpos-de-prova cônicos impregnados com PVA e PEG . . . . .	73
4.8-Corpos-de-prova cônicos com ranhuras . . . . .	74
4.9-Peças prensadas e peças prensadas e usinadas . . . . .	76
4.10-Matrizes para prensagem . . . . .	77
4.11-Detalhe da prensa . . . . .	78
4.12-Guia-fio redondo com furo passante . . . . .	78
4.13-Matrizes para injeção . . . . .	79
4.14-Injetora que utiliza baixa pressão . . . . .	80
4.15-Peças injetadas . . . . .	80
6.1-Difração de raios X da alumina A16SG . . . . .	86
6.2-Difração de raios X da alumina APC-3017SG . . . . .	87

6.3-Curva de distribuição granulométrica da alumina CS-400/MS . . . . .	87
6.4-Curva de distribuição granulométrica da alumina APC-3017SG . . . . .	88
6.5-Curva de distribuição granulométrica da alumina A16SG . . . . .	89
6.6-Análise termogravimétrica da alumina A16SG com parafina e ácido oleico . . .	89
6.7-Espectro de Infravermelho da parafina . . . . .	90
6.8-Espectro de Infravermelho do ácido oleico . . . . .	90
6.9-Espectro de Infravermelho do PEG . . . . .	91
6.10-Comportamento reológico de diferentes fluxos . . . . .	91

## LISTA DE TABELAS

2.1-Tabela de dados comparativos entre vários tipos de processos de conformação de peças cerâmicas. . . . .	13
4.1-Densidades a diferentes temperaturas de sinterização de guia-fios e sapatas tenso- ras . . . . .	66
4.2-Resultados qualitativos obtidos na usinagem a verde de corpos-de-prova cilíndricos .	70
4.3-Profundidade de penetração da ferramenta de corte em corpos-de-prova com for- mato de cone truncado . . . . .	72
4.4-Testes realizados em corpos-de-prova com formato de cone truncado com ranhuras .	74
5.1-Tabela comparativa entre os vários tipos de processos de conformação utilizados neste trabalho . . . . .	84
6.1-Tabela de intensidades e posições dos picos de difração de raios X da alumina $\alpha$ .	88

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

- $A$ - Constante de proporcionalidade  
 $C$ - Constante que inclui viscosidade do líquido, quantidade de líquido, fator de empacotamento e o coeficiente de permeabilidade  
 $C_d$ - Concentração de água na zona seca  
 $C_w$ - Concentração de água na zona úmida  
CVD- Deposição química de vapor  
 $D$ - Diâmetro  
 $dV/dt$ - Fluxo de água  
FE- Fator de empacotamento  
 $k$ - Coeficiente de permeabilidade  
 $L$ - Comprimento  
 $L_1$ - Espessura de camada depositada  
 $L_2$ - Espessura da parede do produto formado  
 $\Delta l$ - Encolhimento  
 $l_i$ - Dimensão linear inicial  
 $l_f$ - Dimensão linear final  
 $\Delta P$ - Variação de pressão  
pH- Potencial hidrogeniônico  
 $t$ - Tempo  
 $T$ - Temperatura  
 $x_0$ - Quantidade mínima necessária de dispersante  
 $x_1$ - Quantidade ideal de dispersante  
 $\eta$ - Viscosidade



## RESUMO

Neste trabalho foram estudados diversos métodos de conformação de cerâmicas de alta tecnologia, com o objetivo de avaliar os processos de fabricação de peças cerâmicas com formatos complexos, suas aplicações, limitações, dificuldades de implantação, bem como possíveis melhorias. Dentre estes métodos, quatro deles foram estudados em maior detalhe devido à sua importância e oportunidade: colagem de barbotina, usinagem a verde, prensagem a seco e moldagem por injeção. Foi verificada a aplicabilidade das diferentes técnicas e sua adequação a diferentes situações dentro das condições existentes em nosso país, com ênfase em seu uso na pequena e média empresa. As peças cerâmicas foram confeccionadas com alumina ( $Al_2O_3$ ) de alta pureza e pequeno tamanho de grão (majoritariamente A16SG -Alcoa). Na colagem de barbotina foram feitos estudos relativos à formulação, tipo de molde, processos de acabamento, secagem e sinterização. Também foram estudadas alternativas para contornar diversos problemas práticos associados a este método. Devido à crescente importância da usinagem a verde, face à recente disponibilidade de máquinas CNC, deu-se a este processo maior ênfase. Dentro deste contexto foi criado um ensaio de usinabilidade, visando orientar o desenvolvimento de materiais mais adequados a este processo. Este ensaio é baseado na fragilidade dos filetes gerados durante a confecção de uma rosca, por torneamento, em um corpo-de-prova obtido por colagem de barbotina. Foi desenvolvido um processo para aumentar significativamente a usinabilidade de corpos a verde, que consiste em pré-sinterizar os corpos-de-prova e após impregná-los com um material apropriado. Dentre os materiais testados, o que se mostrou mais adequado foi o polietileno glicol (PEG). Na prensagem a seco foi utilizada também a usinagem a verde como auxiliar na confecção de peças com formato mais complexo, onde somente a prensagem não foi suficiente, ampliando assim as possibilidades deste método. O processo de moldagem por injeção utilizado foi o de baixa pressão, que é um processo onde pode-se conformar peças com formatos bastante complexos, mas que apresenta problemas na etapa de pré-queima e na especificação da formulação. Foram estudadas formulações para alumina submicrométrica e avaliados seus problemas com injeção e retirada do ligante. Finalmente, é feita uma análise comparativa, enfatizando as vantagens e desvantagens de cada processo, tendo em vista a aplicação a problemas práticos dentro do contexto brasileiro.

## ABSTRACT

Several methods of high technology ceramics forming were studied, in order to evaluate the fabrication process of ceramic pieces with complex shapes, their applications, limitations, implantation difficulties, as well as possible improvements. Among these methods, four were studied in greater detail due to their importance and opportunity: slip casting, green machining, dry pressing and injection moulding. The applicability of the different techniques and their suitability to different situations according to our country's conditions was verified, with emphasis in their use in the small and medium size companies. Ceramics parts were made with high purity and small grain size alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , mainly - A16SG Alcoa). Studies were made in the formulations used in slip casting, mould, finishing process, drying and sintering. Also, some solutions for several practical problems associated with this method were studied. Due to the increasing importance of green machining, in face of the recent availability of CNC machines, this process received a special emphasis. In this context, a machinability test was created, aiming at the development of more adequate materials for this process. This test is based in the fragility of a thread generated during the machining of a screw in a ceramic body made by slip casting. A process to increase significantly the green machinability was then developed, which consists in the use of presintered alumina samples impregnated with a suitable material. Among the tested materials, the most appropriate was polyethyleneglycol (PEG). In the dry pressing process the green machining also was used as an aid for making more complex shaped pieces, where only the pressing was not sufficient, thus increasing the possibilities of this method. The injection moulding process studied was the low pressure one, which is a process that can form pieces with more complex shapes, but that shows important problems in the debinding process. A formulation for submicrometric alumina was studied and their problems in the injection process and debinding were evaluated. Finally, a comparative analysis of the different methods, was made emphasizing their advantages and disadvantages, aiming to future industrial application in the Brazilian context.

# Capítulo 1

## INTRODUÇÃO

O termo cerâmica é muito usado para designar certos objetos de arte. Para a engenharia, entretanto, os materiais cerâmicos abrangem uma grande variedade de substâncias naturais e sintéticas, tais como tijolos, revestimentos, pedras, concreto, abrasivos, vidrados para porcelana, isolantes, dielétricos, materiais magnéticos não-metálicos, refratários para altas temperaturas e muitos outros. Um exemplo comum de matéria-prima para materiais cerâmicos é a argila, que é muito usada na construção civil. Outro exemplo é o óxido de magnésio ( $MgO$ ), que é utilizado como refratário na indústria, por resistir a altas temperaturas.

Para se compreender melhor os materiais cerâmicos costuma-se dividi-los em dois grupos básicos: as cerâmicas tradicionais e as cerâmicas avançadas. As cerâmicas tradicionais compreendem todos os materiais cerâmicos fabricados a partir de matérias-primas que são encontrados na natureza, como argilas, cerâmicas vermelhas e cerâmicas brancas, entre outros.

As cerâmicas avançadas, também conhecidas como cerâmicas de alta tecnologia, diferem das tradicionais por um controle mais rígido dos materiais empregados e das etapas de processamento, o que influirá nas propriedades e na microestrutura do material. São compostas por materiais sintéticos de alto grau de pureza, tais como óxido de alumínio ( $Al_2O_3$ ), carboneto de silício ( $SiC$ ), nitreto de silício ( $Si_3N_4$ ) e óxido de zircônio



(ZrO<sub>2</sub>), entre outros, preparados por métodos mais sofisticados, envolvendo processos controlados, bem como melhor entendimento a nível microscópico (VanVlack,1973).

As principais características dos materiais cerâmicos são a sua alta dureza, inércia química e resistência a altas temperaturas. Em geral, são bons isolantes elétricos, também são usados como isolantes térmicos, possuem boa resistência à abrasão, mas baixa tenacidade e baixa ductilidade. As cerâmicas de alta tecnologia são geralmente divididas em elétricas, magnéticas, químicas, biológicas, ópticas, térmicas, nucleares e mecânicas ou estruturais. As cerâmicas estruturais são usadas em aplicações onde se requer alta resistência à compressão, alta resistência à deformação plástica, alta dureza e resistência à abrasão.

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

Dentre os materiais cerâmicos comumente utilizados, um material de destaque, dado seu custo acessível e suas importantes propriedades físicas e químicas, é a alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) de alta pureza.

As cerâmicas com alto teor de alumina vêm sendo cada vez mais aplicadas em engenharia como componentes estruturais, e representam atualmente cerca de 80% do mercado mundial das cerâmicas usadas em aplicações especiais (Boschi,1988).

A pesquisa de cerâmicas de alta tecnologia teve grande avanço em vários países e vem tendo um aumento de aplicações em numerosos campos. Estas cerâmicas vêm recebendo maior atenção nas políticas e nos programas tanto dos governos como das indústrias nos países industrializados. Em um mundo que enfrenta problemas como a conservação de energia, a escassez de elementos estratégicos e a proteção do meio

ambiente contra o excesso de poluição, as características físicas dos materiais cerâmicos oferecem novas possibilidades tecnológicas.

O mercado brasileiro na área de cerâmicas avançadas (ferramentas de corte, abrasivos e cerâmicas estruturais, por exemplo), vem crescendo muito nos últimos anos. Os fabricantes de cerâmicas com funções estruturais contavam com um mercado nacional em torno de US\$ 20 milhões em 1989. O mercado nacional para cerâmicas estruturais neste mesmo ano atingia 1700 ton/ano sem a inclusão dos refratários. Por isso, necessita-se de mais pesquisas nesta área, pois há uma grande dependência de importações, uma vez que existem lacunas tecnológicas nas empresas nacionais, principalmente nas pequenas empresas, que necessitam se adequar às exigências do mercado internacional para competir com os produtos importados dentro do mercado nacional <sup>1</sup>.

O mercado de guia-fios, selos mecânicos, cadinhos e tubos é representado por empresas de pequeno e médio porte, freqüentemente estruturadas a partir da capacitação tecnológica adquirida em universidades ou centros de pesquisa. Vale notar que a enorme variedade de configurações e especificações, que estas peças de pequenas dimensões costumam exigir, constitui um incentivo à formação de novas empresas nacionais de pequeno porte, caracterizadas em geral pela flexibilidade no atendimento às solicitações de mercado. Trata-se de uma área caracterizada pela substituição, onde a introdução de cerâmicas à base de alumina significa, antes de mais nada, a conquista do mercado tradicional ocupado pelos materiais metálicos e materiais cerâmicos importados, isto é, este setor está mais condicionado ao nível de reposição de peças do que a novos empreendimentos.

Um dos grandes problemas encontrados atualmente, do ponto de vista tecnológico, não é mais a sinterização das peças em alta temperatura, mas sim a conformação de peças com formato complexo e tolerâncias dimensionais estreitas.

A dificuldade em se usinar peças cerâmicas após a queima, isto é, peças já prontas, é muito grande, devido à dureza e fragilidade destes materiais. Por isso,

---

<sup>1</sup>Em Hasegawa, 1988, Soares, 1989 e Dualibi, 1988 encontram-se mais dados referentes aos mercados nacional e mundial de cerâmicas avançadas.



atualmente existem grandes esforços em aprimorar processos de conformação de cerâmicas a verde, para se obter no final do processo peças com as dimensões finais mais próximas do desejado.

Essa exigência do mercado por peças cada vez mais complexas vem incentivando o estudo de processos de conformação que venham ao encontro das necessidades tecnológicas existentes no mercado atual. Como existem variados métodos de produção de cerâmicas avançadas, a decisão de qual método utilizar, em função das características das peças a serem fabricadas, da quantidade de peças e do investimento necessário é uma questão atual e muito importante no aspecto econômico e tecnológico.

É neste contexto que se insere este trabalho. Seus objetivos consistem em não apenas estudar os métodos de conformação, suas aplicações e limitações, mas também em que situações eles podem ser melhor aplicados, quais as dificuldades para sua implantação, quais as dificuldades na conformação de peças mais complexas, bem como investigar possíveis melhorias nos métodos existentes, com ênfase na perspectiva da indústria nacional. É dado mais ênfase a quatro processos: colagem de barbotina, usinagem a verde, prensagem a seco e moldagem por injeção à baixa pressão, por serem processos de grande uso industrial. É dada especial atenção ao processo de usinagem a verde, devido à sua importância, principalmente após a entrada no mercado brasileiro de máquinas CNC.

Então, para melhor compreensão da conformação em si, são abordados no Capítulo 2 os principais métodos de conformação, desde os métodos tradicionais, até os métodos mais sofisticados, como moldagem por injeção. São discutidas também as propriedades dos materiais cerâmicos, as várias etapas de conformação de uma peça, bem como os processos finais de consolidação, como sinterização e acabamento superficial. Esta breve revisão do estado da arte tem por objetivo também servir como referência inicial a futuros desenvolvimentos na área de cerâmicas avançadas.

No Capítulo 3 são detalhados os procedimentos experimentais envolvidos neste trabalho, em que foi confeccionado, pelos quatro processos de conformação citados acima, um grande número de peças reais utilizadas na indústria têxtil, além de al-

guns modelos de cadinhos e outras peças especiais. No decorrer do trabalho, os processos de conformação foram sendo modificados de modo a adaptá-los às nossas necessidades, permitindo assim avaliar as vantagens e desvantagens associadas a cada um deles.

No Capítulo 4 encontram-se os resultados e discussão. Nele são analisados os problemas que apareceram na aplicação dos quatro processos utilizados e as limitações de cada um deles, bem como as soluções encontradas. São apresentados exemplos de peças cerâmicas obtidas seguindo diferentes procedimentos experimentais e, finalmente, faz-se uma comparação mais detalhada da viabilidade dos diferentes métodos de conformação de materiais cerâmicos. No processo de usinagem a verde foi criado um teste para avaliar a usinabilidade de corpos cerâmicos a verde.

No Capítulo 5 são apresentadas as conclusões e as perspectivas futuras de prosseguimento deste trabalho. São discutidos os problemas associados aos diversos processos de conformação, onde se aplicam melhor, suas vantagens e desvantagens em cada situação, bem como possíveis melhorias, cumprindo assim com os objetivos propostos neste trabalho.

## Capítulo 2

# MATERIAIS CERÂMICOS

Os materiais cerâmicos geralmente são classificados como compostos inorgânicos, não-metálicos, unidos primariamente por ligações iônicas e/ou covalentes e, em geral, são consolidados através de alta temperatura.

Este Capítulo encerra uma revisão de processos de conformação, objetivando apresentar o campo de atividade onde se insere o presente trabalho, servindo também como referência inicial para futuros trabalhos nesta área.

### 2.1 PROPRIEDADES

Como foi dito na introdução, os materiais cerâmicos são, em geral, bons isolantes elétricos, são utilizados também como isolantes térmicos por possuírem alta temperatura de fusão, possuem boa estabilidade química, boa resistência à abrasão, alta dureza e baixa tenacidade e baixa ductilidade, sendo muito frágeis.

Apesar da baixa tenacidade, que limita suas aplicações, a outras propriedades, como dureza, refratariedade e inércia química, por exemplo, tornam estes materiais excelentes para aplicações onde estas propriedades são exigidas, como em guia-fios, ferramentas de corte e isolantes, entre outros.



A alta resistência elétrica deve-se à ausência de elétrons de condução, conseqüência da imobilidade dos elétrons das ligações iônicas ou covalentes. A alta estabilidade química em ambientes hostis, deve-se por sua vez, às características das suas ligações químicas bastante fortes.

Os materiais cerâmicos mais resistentes mecanicamente e mais estáveis quimicamente geralmente possuem estruturas cristalinas com ligações fortes nas três direções. Estas fortes ligações iônicas e/ou covalentes conferem aos materiais cerâmicos uma estabilidade relativamente alta. Em função disto, a temperatura de fusão dos materiais cerâmicos é, em média, superior a dos metais e materiais orgânicos.

Com poucas exceções, os materiais cerâmicos são caracterizados pela alta resistência à compressão e baixa resistência à tração, apresentando fratura frágil. Nos materiais dúcteis, como metais por exemplo, ocorre um escoamento quando submetido a tensões, isto é, o material flui plasticamente. Este escoamento é motivado pela mobilidade de discordâncias. A ausência praticamente total de escoamento em materiais cerâmicos é devida à dificuldade para o movimento de discordâncias e têm muitas conseqüências: (1) materiais não dúcteis, (2) podem ser submetidos a tensões de compressão elevadas, desde que não tenham poros presentes ou defeitos concentradores de tensões e (3) a possibilidade teórica de se ter um limite de resistência à tração elevado. Frequentemente o limite de resistência à tração não é alto. Qualquer irregularidade produz concentração de tensões no material; essas irregularidades podem ser uma fissura, um poro, um contorno de grão ou mesmo um canto vivo interno do componente ou peça. Nos materiais dúcteis, essa concentração de tensões pode ser aliviada por deformação plástica, mas nos materiais frágeis esse mecanismo de alívio de tensões não ocorre, provocando fratura frágil, desde que a concentração de tensões locais supere o limite de resistência à tração do material. Uma vez iniciada a fratura, ela se propaga facilmente sob tensão, de forma catastrófica.

A figura 2.1 ilustra o comportamento de um material cerâmico frente a um esforço que provoca fratura frágil e o comportamento de um metal quando submetido ao mesmo tipo de esforço<sup>1</sup>.

---

<sup>1</sup>Uma revisão de materiais cerâmicos é encontrada em Zanotto1991-1992, Boschi1988 e Van Vlack1973.

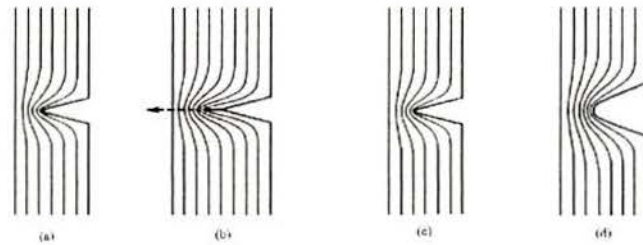


Figura 2.1: *Concentração de tensões em um material frágil. Mesmo com a tensão baixa, o limite de resistência a tração pode ser ultrapassado em pontos isolados, iniciando-se uma fissura que se propaga com facilidade (a)-(b). Concentração de tensões em um material dúctil. Através de deformações plásticas, devido à mobilidade de discordâncias, e escoamento há uma redução na concentração de tensões (c)-(d).* [Adaptado de "Princípios de Ciência dos Materiais" de L.H. Van Vlack, 1970].

## 2.2 FABRICAÇÃO DE MATERIAIS CERÂMICOS

Conforme foi dito na introdução, o primeiro passo para a fabricação de materiais cerâmicos é conformar o pó cerâmico numa forma adequada, de acordo com a peça final desejada. A conformação pode ser definida, de uma maneira simplificada, como um método ou conjunto de métodos, que visam dar ao pó cerâmico, um formato preliminar e uma resistência mecânica compatível com as operações pelas quais deverá passar este "corpo a verde", antes de ir para o forno e ser sinterizado (queimado). Corpo a verde pode ser definido como um produto já conformado, mas que ainda não foi submetido a nenhum tratamento térmico a altas temperaturas visando a consolidação final com redução substancial da porosidade.

As partículas estão unidas entre si por ação de um ligante químico e por forças de van der Waals. Nesta etapa o corpo cerâmico está bastante frágil. A conformação é extremamente importante do ponto de vista tecnológico em virtude da grande dureza e baixa tenacidade destes materiais, o que inviabiliza uma parte dos métodos de conformação existentes.

Após a conformação, o corpo é sinterizado em altas temperaturas, formando deste modo, uma microestrutura com baixa porosidade e definindo suas propriedades físicas e forma finais. Nesta fase o corpo está consolidado, com resistência mecânica e alta dureza, sendo muito difícil a usinagem e o acabamento.

A grande maioria dos pós utilizados em conformação de cerâmicas avançadas é sinteticamente preparado por métodos químicos. Um dos processos mais conhecidos é a precipitação controlada de compostos a partir de soluções que contenham os elementos químicos desejados. Deste modo, controlam-se as características físicas e químicas das partículas que constituirão o pó. Após este processo, normalmente calcina-se o composto precipitado.

De um modo geral, procura-se obter partículas pequenas de forma equiaxial, com uma distribuição de tamanho não muito ampla, boa pureza e uniformidade química.

O fluxograma da figura 2.2 mostra as principais etapas da fabricação de uma peça cerâmica, partindo-se do pó até as operações de acabamento.

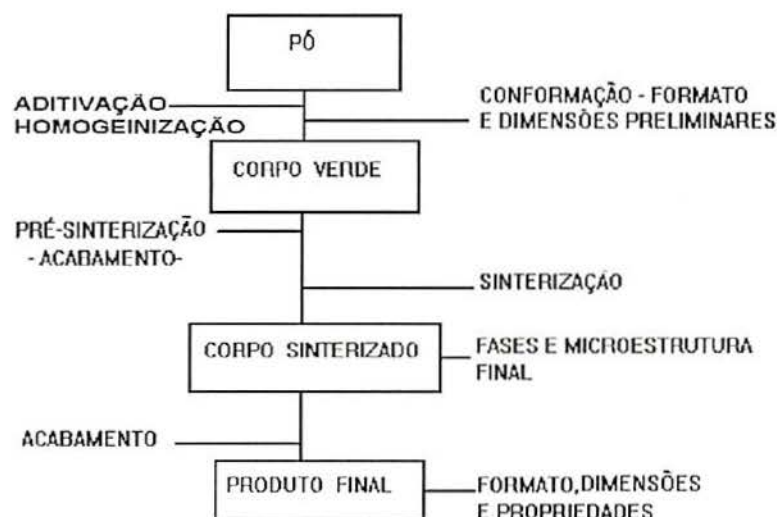


Figura 2.2: Fluxograma esquemático do processamento de materiais cerâmicos. [Adaptado de "Fabricação de Cerâmicas Avançadas" de A.O. Boschi, 1988].



Os materiais de partida para a obtenção do corpo a verde podem ser divididos em dois grupos: os granulados e as suspensões. Tanto num caso como no outro, o pó é misturado com diferentes aditivos, em geral orgânicos, que visam melhorar o processo de conformação do corpo a verde. Estes aditivos podem ser ligantes, plastificantes, dispersantes, aglomerantes, etc, e devem estar distribuídos uniformemente no pó ou suspensão. Uma das funções dos aditivos é tornar a mistura homogênea e com uma distribuição uniforme destes aditivos, para que possa ser conformada. Também conferem uma resistência mecânica maior às peças, permitindo que o corpo possa ser manuseado (ligantes), melhoram as propriedades plásticas (plastificantes), impedem a precipitação nas suspensões (dispersantes), etc.

Os granulados geralmente fazem uso da capacidade de deformação plástica que um conjunto de partículas cerâmicas apresenta, principalmente quando a elas são adicionados ligantes e plastificantes. Os granulados são utilizados nos processos de prensagem uniaxial, prensagem a quente, prensagem isostática e moldagem por injeção.

As suspensões possuem uma distribuição mais uniforme das partículas primárias no compacto a verde em relação aos granulados. Os processos que a utilizam são a colagem de barbotina, a colagem de fita, extrusão e o recobrimento e deposição eletroforética. A moldagem por injeção também pode pertencer a este grupo.

Existem outros processos de conformação sendo empregados na produção de cerâmicas avançadas. Dentre eles destacam-se a deposição química de vapor (CVD), serigrafia, aspersão térmica e transformação sol-gel.

A moagem em moinho de bolas é a técnica mais comum para a obtenção de granulometrias finas e dispersão homogêneas de aditivos. Desta forma obtém-se melhor empacotamento de partículas, o que reduz a contração na sinterização. Partículas menores são as mais indicadas para sinterização porque apresentam alta reatividade, o que melhora a densidade final e também evita que o produto final tenha grãos muito grandes, prejudicando suas propriedades mecânicas. Mas é impossível o preenchimento total dos espaços vazios. A agregação destas partículas implica em uma porosidade aparente, ou um fator de empacotamento menor do que a unidade. Essas duas grandezas relacionam-se

da seguinte maneira (Van Vlack,1973):

$$Porosidade = 1 - FE \quad (2.1)$$

O fator de empacotamento (FE) é uma relação entre o volume real ocupado pelas partículas que compõem o material, e o volume aparente total definido pelas dimensões externas do corpo. O fator de empacotamento varia com a forma e o arranjo das partículas e com a distribuição de tamanhos.

O empacotamento mais comum envolve esferas num arranjo cúbico como mostra a figura 2.3.

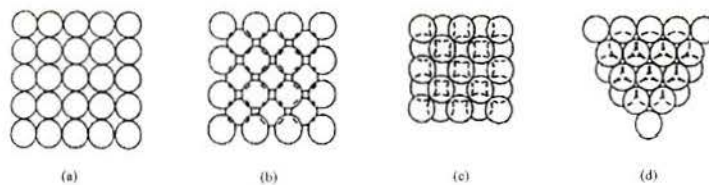


Figura 2.3: Arranjos de empacotamento de partículas: (a) Cúbico simples,  $FE=0,52$ . (b) Corpo centrado,  $FE=0,68$ . (c) Face centrada,  $FE=0,74$ . (d) Hexagonal compacto,  $FE=0,74$ . [Adaptado de "Propriedades dos Materiais Cerâmicos" de L.H. Van Vlack,1973].

Pode-se aumentar acentuadamente o fator de empacotamento fazendo-se uso de partículas com granulometrias diferentes, como mostrado na figura 2.4.

O tamanho das partículas é um resultado do processamento da matéria-prima. Para produtos com granulometria grosseira, utiliza-se a britagem e peneiramento. Para uma mistura contendo uma porcentagem de partículas de tamanhos diferentes, a melhor técnica é a separação de várias granulometrias, seguida de reagrupamento controlado. Quando são necessárias partículas finamente divididas, de tal forma que o produto final apresente baixa porosidade ou alta resistência mecânica, utiliza-se agregados de partículas de tamanhos diferentes (Van Vlack,1973).



Figura 2.4: *Mistura de pós com tamanhos diferentes. As partículas finas preenchem os poros no agregado grosseiro. [Adaptado de "Propriedades dos Materiais Cerâmicos" de L.H. Van Vlack, 1973].*

Alguns produtos cerâmicos podem ser fabricados de forma a possuírem melhores propriedades, através de um alinhamento específico de suas partículas. Esta é a técnica usada para materiais cerâmicos magnéticos.

## 2.3 PROCESSOS DE CONFORMAÇÃO

No fluxograma da figura 2.2 aparecem as principais etapas de fabricação de um corpo cerâmico. Uma destas etapas, como já foi visto, é a conformação. A tabela 2.1 resume alguns dos principais processos de conformação e faz uma avaliação comparativa, de caráter qualitativo, específico para as condições dos processos desenvolvidos, segundo Kriegesmann, 1992.

Como podemos observar, o método em que se conseguem peças com formatos mais complexos é o processo de moldagem por injeção, seguido pelo processo de colagem de barbotina. O melhor acabamento é o da moldagem por injeção, seguido da prensagem uniaxial. Já o processo de colagem de barbotina é o que possui o menor custo de implantação. A extrusão, que é um dos processos mais utilizados na indústria tradicional, possui a menor complexidade de forma e a menor densidade a verde.

Nesta tabela ainda não aparece o processo de usinagem a verde,



Tabela 2.1: *Dados comparativos entre os diferentes tipos de processos para obtenção de peças cerâmicas. O valor 1 corresponde ao maior, melhor ou máximo e o valor 8 corresponde ao menor, pior ou mínimo (Kriegesmann, 1992):*

	Complexidade de forma	Densidade a verde	Acabamento superficial	Microestrutura	Número de peças	Custo com ferramental	Custo da planta
Prensagem uniaxial	7	3	2	4	3	7	3
Prensagem isostática (a úmido)	4	1	5	1	7	1	4
Prensagem isostática (a seco)	6	2	4	2	4	2	5
Extrusão	8	8	7	8	1	6	2
Moldagem por injeção	1	7	1	6	5	8	7
Colagem de barbotina	2	5	8	7	8	3	1
Colagem de barbotina (sob pressão)	3	4	6	3	6	4	6
Colagem de fita	5	6	3	5	2	5	8

provavelmente por que até aqui este processo era considerado apenas nas operações de acabamento.

A seguir, os diferentes processos de conformação de materiais cerâmicos serão descritos em maior detalhe, especialmente aqueles que efetivamente foram utilizados neste trabalho. Logo após, serão descritos os aspectos relativos aos processos de finalização das peças cerâmicas, incluindo sinterização e acabamento superficial.

## 2.4 FABRICAÇÃO POR PRESSÃO

A fabricação por pressão faz o uso do processo de prensagem para a conformação de pós cerâmicos.

Pode-se simplificar a descrição dizendo que as partículas são com-

primidas até o menor volume possível, através da aplicação de pressão, obtendo-se dois efeitos: empacotamento e agregação de partículas.

### 2.4.1 PRENSAGEM UNIAxIAL A SECO

Este método consiste em uma compactação ao longo do eixo vertical, de pós granulados com pequenas quantidades de água e/ou aglomerante orgânico, em uma matriz metálica. A figura 2.5 mostra a seqüência das operações de prensagem de pós cerâmicos em uma forma simplificada.

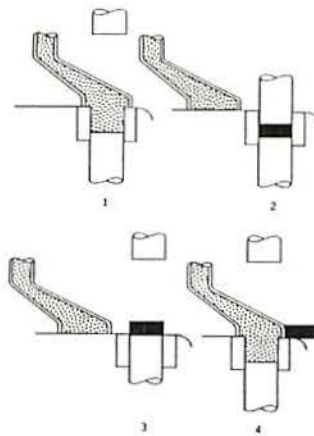


Figura 2.5: Diagrama esquemático do processo automático de prensagem a seco. (1) Enchimento da matriz; (2) Prensagem; (3) Ejeção; (4) Novo enchimento. [Adaptado de "Introduction to Ceramics" de W.D. Kingery, 1960].

Depois da prensagem a seco, as peças são pré-queimadas para a retirada dos aditivos e, então, sinterizadas para se obter as características microestruturais finais e a resistência mecânica desejada. A prensagem uniaxial é muito usada devido à variedade de formas que podem ser obtidas rapidamente, com boa uniformidade e tolerância dimensional. A figura 2.6 ilustra a aplicação da prensagem uniaxial para peças um pouco mais complexas, utilizando inclusive prensas com múltiplo efeito.

Neste processo, como em outros também, existe a presença do atrito nas paredes da matriz, o que constitui um problema pelo fato de produzir uma densidade



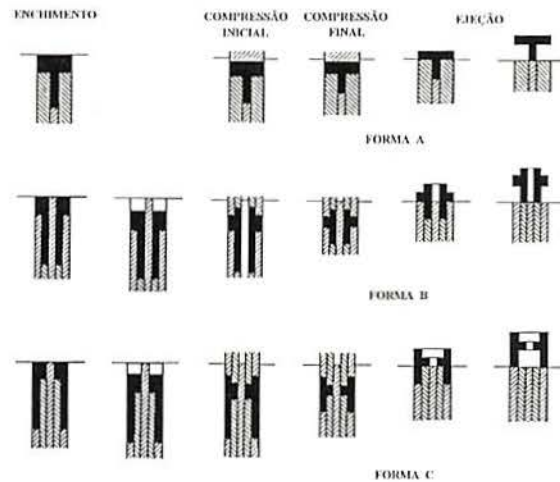


Figura 2.6: Prensagem uniaxial a seco de peças com diferentes formatos, utilizando prensa de efeito múltiplo. [Adaptado de "Introduction to Ceramics" de W. D. Kingery, 1960].

aparente heterogênea ao longo do corpo a verde. A figura 2.7 mostra a distribuição da densidade aparente no corpo prensado. Pelo fato de parte da força de compressão ser absorvida pela parede do molde, grandes relações comprimento:diâmetro ( $L/D$ ) provocam grande variação nas pressões locais, dentro do corpo, resultando diferentes densidades e, conseqüentemente, na resistência final do produto, podendo ocorrer ruptura da peça, quando de sua retirada da matriz e deformações após a sinterização.

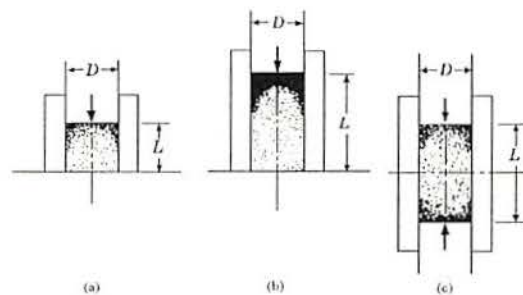


Figura 2.7: Distribuição da densidade aparente total: (a)  $L/D=0,9$ ; (b)  $L/D=1,8$ ; (c)  $L/D=1,8$ , prensagem em ambas extremidades. As regiões mais escuras correspondem a maiores densidades. [Adaptado de "Propriedades dos Materiais Cerâmicos" de L.H. Van Vlack, 1973].

As técnicas usuais para reduzir as heterogeneidades mencionadas são a prensagem pelas duas extremidades (duplo efeito), a lubrificação dos moldes e a compactação vibratória.

Van Vlack (1973) mostra que se a parede do molde estiver lubrificada, aumenta-se a homogeneidade na prensagem e na compactação mesmo no processo de prensagem por uma só extremidade, muito embora as superfícies das partículas não estejam lubrificadas.

A compactação vibratória pode ser utilizada para reduzir a formação de vazios, e os problemas acima citados. Este método é utilizado nas grandes estruturas de concreto. Entretanto, pode-se fazer uso desta técnica para conformar peças pequenas vibrando todo o molde.

O processo de prensagem é rápido, de elevada produtividade e, em geral, não possui um custo muito elevado com ferramental. O pó utilizado é preparado geralmente por *spray-drier* (atomização) e não encontra maiores dificuldades na pré-queima e na sinterização. Dependendo das exigências com relação à resistência mecânica, o trabalho com acabamento também é menor.

A prensagem deve ser feita com uma pressão adequada. Pressões muito elevadas geram tensões internas, e conseqüentemente provocam rachaduras, além disso, a vida da matriz é reduzida. Por outro lado, pressões muito pequenas deixam a peça muito frágil ao toque, sendo muito difícil retirá-las da matriz inteiras. Adicionalmente, pode-se ter poros muito grandes que não são eliminados na sinterização.

Possui a desvantagem de necessitar de moldes muito complexos para a obtenção de peças um pouco mais elaboradas, especialmente para peças assimétricas, com paredes finas e longas. É muito difícil conformar este tipo de peças por este método.

## 2.4.2 PRENSAGEM A QUENTE

A prensagem a quente faz o uso da temperatura, além da pressão. Também ocorre sinterização da peça durante a compactação, pois a alta temperatura torna mais plástico o material e o escoamento é facilitado pela pressão. A fluência facilita um melhor arranjo de partículas, o que também melhora a sinterização.

Por este método obtém-se maior adensamento, pois há um considerável aumento na ductilidade dos materiais em temperaturas elevadas. A densificação do material pela prensagem a quente se faz de maneira diversa daquela obtida pela queima ou pela sinterização, onde a difusão e o crescimento dos grãos são responsáveis pela redução da porosidade. Em geral, a prensagem a quente exige temperaturas superiores a  $2/3$  da temperatura de fusão. Visto que muitos carbonetos e óxidos possuem alta temperatura de fusão, esse processo exige moldes e técnicas de aquecimento especiais. O ferramental para este processo deve ser resistente à temperatura, além de suportar a pressão. A grafita é o material mais usado para moldes, porém torna-se cara devido ao seu rápido desgaste.

A prensagem a quente é uma técnica cara, demorada e relativamente limitada na variedade de formas que podem ser processadas (Wang,1976).

## 2.4.3 PRENSAGEM ISOSTÁTICA

Existem basicamente, dois processos de prensagem isostática: a frio e a quente. O termo prensagem isostática é sinônimo a prensagem hidrostática e como esta a pressão é aplicada sobre o pó em três direções em lugar de uma única direção. Neste método de conformação, o pó cerâmico é colocado em um compartimento flexível, usualmente de borracha, que está no meio de uma câmara com um fluido hidráulico (que pode ser água), no qual a pressão é aplicada. A pressão aplicada compacta o pó uniformemente em todas as direções e o produto final toma a forma do molde flexível, como mostra a figura 2.8.

O princípio básico deste tipo de prensagem é a lei de Pascal, segundo a qual uma pressão aplicada em um líquido estático se propaga igualmente em todas as



direções.

Por esta técnica são fabricados os isoladores de velas de ignição de motores de combustão interna e bolas para moinhos.

A vantagem da prensagem isostática quando comparada à prensagem uniaxial é a maior uniformidade na distribuição de pressão através do pó, levando a propriedades mais uniformes.

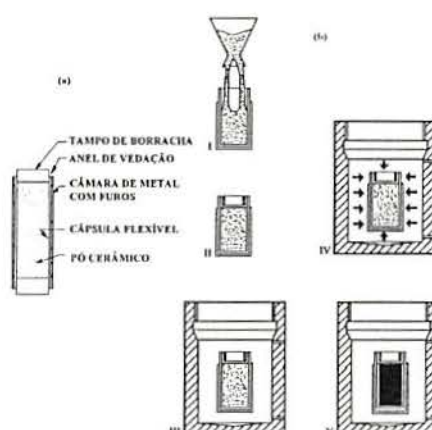


Figura 2.8: (a) Modelo simples de encapsulamento para prensagem isostática. (b) Passos para a produção de peças por prensagem isostática. I- Enchimento; II- Fechamento; III- Colocado em vaso de pressão; IV- Sob Pressão; V- Pressionado. [Adaptado de "Treatise on Materials Science and Technology - Ceramic Fabricaton Process"- vol. 9, 1976].

Apesar da limitação em termos de complexidade de forma, do alto custo de instalação e do problema de abrasão no ferramental, este método possui algumas vantagens, como: peças bastante homogêneas, viabilizando certos formatos difíceis de se obter por outros métodos, não necessita secagem, possibilita, em geral, peças com razoável usinabilidade a verde, menor consumo de matéria-prima, maior densificação, poucos rejeitos, corpo a verde com alta resistência e ausência de tensões internas. Porém, como já foi dito, é um método que exige altos investimentos, além de ter sérias limitações com relação a produção de formas com detalhes finos e tolerâncias dimensionais estreitas.

Como a prensagem isostática a frio, na prensagem a quente, o pó

está contido em um reservatório deformável. Aqui, entretanto, é utilizado usualmente um recipiente de metal. O recipiente é introduzido em um autoclave de alta pressão contendo um forno e o meio transmissor de pressão é um gás. Algumas desvantagens são o alto custo com equipamento e ferramental, a extrema dificuldade na dessorção dos gases usados na compactação e a limitação na complexidade de formas (Wang,1976).

Usualmente, as peças já entram neste processo pré-conformadas por outros processos. Alguns materiais altamente covalentes, como certos boretos e carbetos, necessitam desta técnica para a obtenção de corpos sinterizados com boas propriedades, devido à ausência de cargas livres nas partículas.

## 2.5 EXTRUSÃO

Secções transversais simples, formas ocas e peças com simetria no eixo horizontal podem ser produzidas pela extrusão de materiais no estado plástico, através de uma matriz. Este método é muito usado na indústria tradicional de cerâmicas para produzir tijolos refratários, tubos, cerâmicas técnicas e alguns isoladores elétricos. A máquina extrusora mais comumente usada é a de rosca à vácuo, na qual o material cerâmico no estado plástico (pó cerâmico misturado com água ou um sistema de ligantes orgânicos) é forçado através de uma matriz de aço por meio de uma rosca, como mostra a figura 2.9.

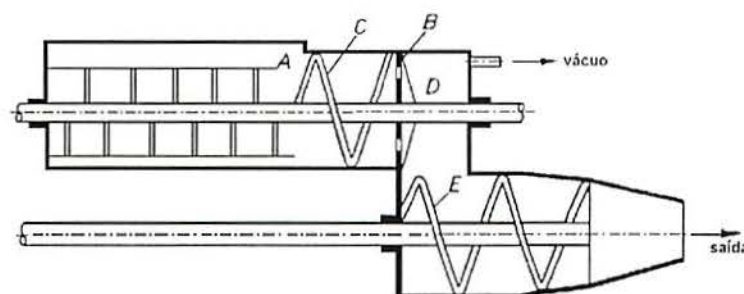


Figura 2.9: Vista de uma seção de corte esquemática de uma extrusora à vácuo. [Adaptado de "The Technology of Glass and Ceramics" de J. Hlaváč,1983].

A massa plástica normalmente contém de 15 a 25% de água ou pode ser utilizado um veículo orgânico (polimérico). Conforme a figura 2.9 a mistura entra em A e é homogeneizada pela rosca C, saindo por B. A massa (sob vácuo) então é extrusada, no formato da matriz.

A massa produzida pela extrusora pode ser usada em um processo conhecido como moldagem plástica. Ao sair da extrusora, a massa cai em um molde para ser conformada, como mostra a figura 2.10. Este método produz apenas um número limitado de formas (Hlaváč,1983).

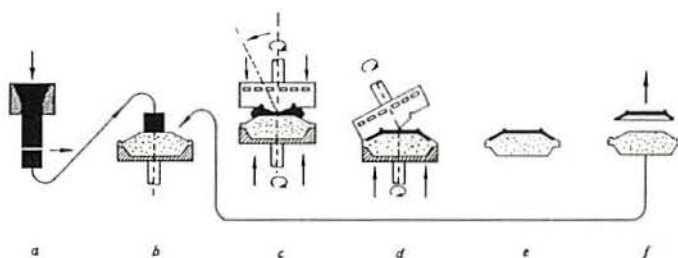


Figura 2.10: *Fabricação de um prato pelo processo de moldagem plástica. [Adaptado de "The Technology of Glass and Ceramics" de J. Hlaváč,1983].*

## 2.6 MOLDAGEM POR INJEÇÃO

O processo de moldagem por injeção de cerâmicas é um processo similar ao processo de moldagem por injeção de plásticos, onde o polímero é aquecido e injetado dentro da cavidade de um molde metálico resfriado, adquirindo assim, o formato final.

Neste caso também faz-se uso de um polímero ou cera associados ao pó cerâmico que será injetado, produzindo-se desta forma, peças com diversos formatos.

Apesar de ser conhecido há algum tempo, seu uso industrial é bastante recente, se comparado com a maioria dos processos que aqui são citados. Possui elevada importância e vem sendo muito estudado nos últimos anos, principalmente porque é o método onde se conseguem as formas mais complexas em peças cerâmicas,



com tolerâncias dimensionais bastante estreitas.

O processo de moldagem por injeção de cerâmicos, utiliza-se de injetoras similares às de plásticos, e no geral é descrito como sendo dividido em cinco passos. O primeiro passo é a preparação do material para a injeção, que consiste no processamento do material cerâmico, isto é, moagem, mistura e adição de aditivos (Mangels,1984).

A moagem tem por objetivo a redução do tamanho das partículas e aglomerados na matéria-prima cerâmica.

No segundo passo, o pó cerâmico é misturado ao ligante orgânico formando uma mistura uniforme. A mistura é então colocada na injetora aquecida acima do ponto de fusão do ligante (terceiro passo) e é injetada dentro da cavidade da matriz. O ligante orgânico é composto basicamente por um ou mais dos seguintes materiais:

- a) Ligante principal;
- b) Ligante secundário;
- c) Auxiliares de processo.

O quarto passo é a remoção do ligante do corpo a verde através do tratamento a baixa temperatura, seguido da etapa final que é a sinterização (passo cinco).

O processo de moldagem por injeção é potencialmente um processo de alta produção, e tem a capacidade para produção de formas bastante complexas. Existem basicamente dois tipos de moldagem por injeção: com alta pressão (método tradicional) e com baixa pressão. As desvantagens de ambos os processos são a dificuldade na remoção do ligante e o alto custo com ferramental. Estas desvantagens são diminuídas quando se utiliza o processo de injeção à baixa pressão, o qual será descrito em detalhes mais adiante.

## 2.6.1 ADITIVOS PARA INJEÇÃO

Na moldagem por injeção, são utilizados vários aditivos. Os ligantes são os materiais utilizados no veículo orgânico e tem a finalidade de conferir termoplasticidade à mistura e resistência mecânica ao corpo conformado. Normalmente são divididos em ligante principal, ligante secundário e auxiliares de processo. Nem sempre são utilizados todos estes componentes no veículo orgânico.

### 2.6.1.1 LIGANTE PRINCIPAL

Geralmente é um polímero de alto peso molecular como o polipropileno, ou um polietileno de baixa densidade, ou etileno vinil acetato, entre outros. Eles determinam, grosso modo, as propriedades finais do ligante, como sua viscosidade e temperatura de fusão.

### 2.6.1.2 LIGANTE SECUNDÁRIO

É utilizada uma cera, normalmente parafina ou cera microcristalina, para controlar a viscosidade da mistura e também para auxiliar no processo de extração do ligante. Isso ocorre devido ao fato de os dois ligantes possuírem temperaturas de degradação térmica diferentes, fazendo com que saiam da peça em momentos diferentes.

### 2.6.1.3 AUXILIARES DE PROCESSO

São aditivos menores que atuam como surfactantes no pó cerâmico e melhoram a molhabilidade entre a cerâmica e o ligante durante a composição. Um exemplo é o ácido esteárico. Vários tipos de óleos e silanos também são usados.



## 2.6.2 COMPOSIÇÃO E MISTURA

Misturar o pó com o sistema de ligantes é a primeira tarefa desta etapa do processo. Esta etapa de processamento serve tanto para injeção à alta pressão, como para equipamento que utiliza baixa pressão. A mistura é levada a uma temperatura onde o veículo orgânico torna-se fluido, o que facilita a dispersão e quebra dos aglomerados. Fluidos de baixa viscosidade (10-100 Pa.s) são agitados em tanques com batedores duplos, o que pode ocasionar a formação de bolhas na mistura. Para evitar este tipo de problema, durante a mistura faz-se vácuo no sistema fechado. É necessário que a mistura seja homogênea, livre de aglomerados e bolhas (Peltsman,1984; Purquerio,1994).

A fração volumétrica de cerâmica dispersa no ligante, de um modo geral, deve ser a mais alta possível para reduzir a contração e trincamento durante a remoção do ligante, aumentar a resistência mecânica depois da remoção do ligante e reduzir a contração e distorção durante a sinterização. Contudo, a alta fração volumétrica de cerâmicas aumenta a viscosidade dificultando o processamento. Portanto, a fração volumétrica de cerâmica deve ser fixa em um nível em que as propriedades de fluxo sejam aceitáveis. Para que isso ocorra, as formulações devem ser pseudoplásticas (em anexo).

## 2.6.3 INJETORA

No processo que faz uso da alta pressão são utilizadas injetoras convencionais para materiais poliméricos. Contudo, a alta abrasividade da mistura provoca o desgaste do equipamento. Neste caso, o interior da injetora deve ser revestido com um material resistente à abrasão. A injetora deve ter controle de temperatura, pressão e velocidades de alimentação e de injeção. A temperatura e a pressão na mistura podem ser controladas em diferentes posições, como na alimentação e na saída.

A figura 2.11 mostra uma injetora normalmente usada neste processo.

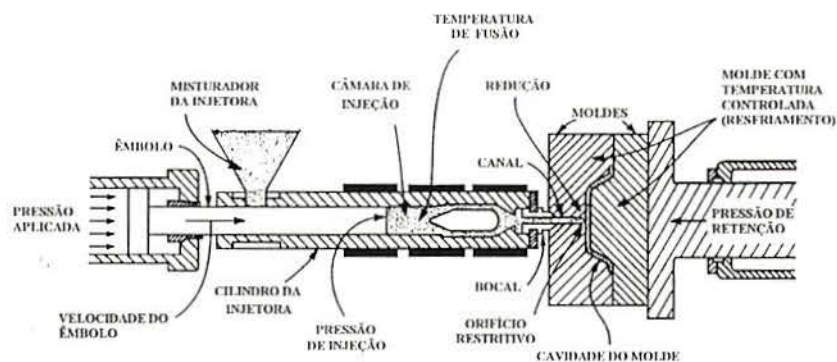


Figura 2.11: Corte esquemático de uma injetora. [Adaptado de "Advances in Ceramics - Forming of Ceramics". Vol. 9, 1983].

#### 2.6.4 MOLDAGEM POR INJEÇÃO A BAIXA PRESSÃO

Normalmente é utilizada uma mistura de pó cerâmico, um veículo orgânico e um surfactante, no caso de misturas a baixa pressão, conforme item 2.6.2. Este veículo orgânico consiste basicamente de uma cera, como a parafina e um surfactante como o ácido oleico, por exemplo. Esta mistura possui uma viscosidade muito baixa na temperatura de injeção, que é em torno de  $100^{\circ}\text{C}$ , por isso não necessita de uma pressão muito alta para a injeção (Peltsman, 1984).

Segundo outros autores, a composição da mistura para a injeção consiste principalmente de alguns destes quatro componentes, não necessariamente todos (Purquerio, 1994): um polímero (polipropileno, polietileno, poliestireno, etc.), uma cera (parafina, cera microcristalina, etc.), um plastificante (cera de abelha, cera de carnaúba, etc.) e um auxiliar de processo - surfactante (ác. esteárico, ác. oleico, etc.).

O veículo orgânico é o responsável pela mistura se tornar injetável, o que permite conformar peças por injeção. Embora o veículo orgânico não seja um componente final da peça, ele é o responsável pelo sucesso do processamento. Ele tem forte influência no empacotamento das partículas, aglomerados, mistura, reologia, conformação, extração dos componentes, precisão dimensional, defeitos e características químicas.

O equipamento que opera a baixa pressão é bem menor e mais simples que o utilizado para injeção em alta pressão. A figura 2.12 apresenta um esquema deste equipamento.

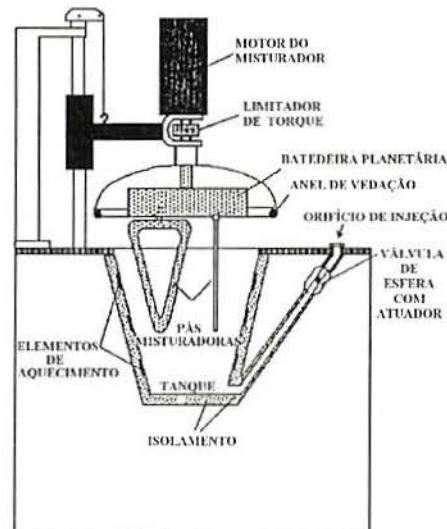


Figura 2.12: Corte esquemático de uma injetora de baixa pressão. (Cortesia Peltsman).

Neste sistema, o ligante orgânico e os auxiliares de processo são primeiro colocados na injetora, aquecidos e só após o pó é colocado aos poucos, sempre com agitação e vácuo. O restante de processo é semelhante ao de alta pressão.

O comportamento reológico da mistura para a injeção é muito dependente do tamanho e forma das partículas. Por isso a recomendação dos fabricantes deste equipamento é que o tamanho médio de partículas do pó cerâmico a ser injetado deva ser maior que  $1\mu\text{m}$ , pois misturas compostas por partículas menores são muito mais difíceis de injetar, devido à sua reologia.

### 2.6.5 REMOÇÃO DO LIGANTE

Existem várias maneiras de se remover o ligante orgânico, entre elas estão a remoção com atmosfera controlada, vácuo, absorção por pós, extração por solventes, etc. A remoção do ligante é a maior causa dos altos níveis de perdas quando se fabricam grandes componentes



com seções espessas, usando-se moldagem por injeção. Contudo alguns dos defeitos que aparecem durante a remoção do ligante são causados pelo processo de moldagem. A remoção está dividida em dois estágios:

- a) Aquecimento abaixo do ponto de amolecimento do veículo orgânico;
- b) Rampa de aquecimento mais lenta, no ponto de saída dos ligantes.

Após a remoção completa do ligante, a queima das peças ocorre normalmente, como nos outros métodos.

Este item constitui-se no maior problema da moldagem por injeção, tanto para a tradicional, como para o processo de baixa pressão. É comum ocorrer ruptura das peças durante este processo. Uma solução que vem sendo estudada, como já foi dito no item 2.6.1.2, é a mistura de dois ligantes com temperaturas de decomposição térmica diferentes (German,1991). Deste modo o primeiro ligante evapora deixando pequenos canais na peça, que facilitarão a saída do segundo ligante. Assim, diminui a probabilidade de ruptura das peças, uma vez que os dois ligantes saem da peça em momentos diferentes.

## 2.7 COLAGEM DE FITA

O processo de colagem de fita (*tape casting* ou *doctor blade*) é normalmente dividido em dois tipos: em sistema aquoso e em sistema não-aquoso.

Este sistema é composto de pó cerâmico, solvente, plastificante e ligante na forma de uma pasta, que se move sobre uma superfície (correia transportadora). A pasta é comprimida contra uma lâmina que regula a altura da fita ou filme formado, enquanto a correia transportadora conduz a fita formada ao longo de seu comprimento.

A figura 2.13 ilustra este processo.

Esta fita formada tem sua espessura controlada, o que permite a obtenção de um filme flexível que pode ser estampado.



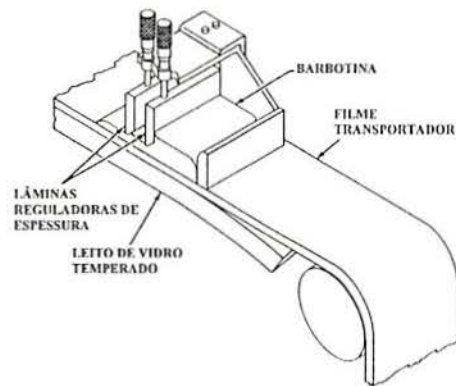


Figura 2.13: *Fabricação por colagem de fita, com sistema de lâminas duplas. [Adaptado de "Treatise on Materials Science and Technology"- Vol. 9 - Ceramic Fabrication Process].*

## 2.8 COLAGEM DE BARBOTINA

A colagem de barbotina é um processo muito antigo e largamente empregado devido a sua relativa simplicidade e baixo custo de investimento. É normalmente descrito como a consolidação de partículas cerâmicas de uma suspensão coloidal, através da remoção da parte líquida, por um molde absorvente. Em outras palavras, na suspensão (barbotina) a parte líquida, geralmente água, é retirada por meio de um molde poroso, normalmente de gesso. Quando a água é absorvida pelo molde, ocorre a aproximação de partículas na superfície do mesmo. Após a formação da espessura de parede desejada, o eventual excedente de barbotina pode ser drenado, deixando-se o que resta de água na parede formada ser absorvida pelo molde. Quando isso ocorre a peça é removida do molde e temos então uma peça a verde, como exemplificado na figura 2.14.

Entre as vantagens deste método temos a obtenção de formas relativamente complexas, com paredes mais finas e uniformes, a economia em pequenas produções, moldes mais baratos e a dispersão de partículas muito finas. Contudo, o processo é bastante demorado e há necessidade de se ter habilidade manual, quando o processo não é automatizado.

Variações neste processo incluem a utilização de vácuo ou pressão

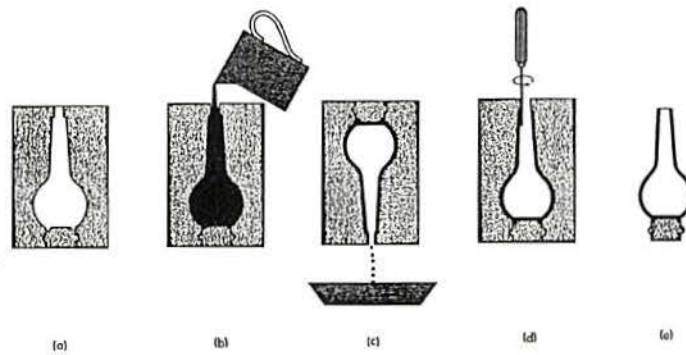


Figura 2.14: *Processo de colagem de barbotina para peças ocas.* (a) Molde de gesso; (b) Vazamento da barbotina no molde; (c) Drenagem do excedente; (d) Acabamento; (e) Peça a verde. [Adaptado de "Elements of Ceramics" de F.H. Norton, 1952].

positiva para formar a peça, e também se faz o uso de centrifugação, congelamento e ultrassom como auxiliares no processo. O processo que faz uso da pressão positiva em colagem, utiliza-se de moldes de plástico poroso, o que permite uma vida útil mais longa para o molde e uma melhor reprodutibilidade das peças. Tem como desvantagem o encarecimento do processo.

### 2.8.1 PRINCÍPIOS FÍSICOS DA COLAGEM

Pode-se discutir os princípios que regem a colagem se compararmos com a filtração. Em ambos os casos existem diferenciais de pressão que provocam a difusão da água através dos sólidos. O diferencial de pressão, na colagem, é devido às ações capilares que transportam a água através do molde de gesso.

Segundo VanVlack, a taxa de crescimento da espessura da camada depositada diminui com o inverso da espessura da parede da peça formada:

$$\frac{dL_1}{dt} = \frac{(-\Delta P)}{2CL_1} \quad (2.2)$$

e, após integração,

$$t = \frac{CL_1^2}{(-\Delta P)} \quad (2.3)$$

onde  $t$  é o tempo necessário para formação de uma camada depositada de espessura  $L_1$  e  $\Delta P$  é a queda de pressão através da parede. A constante  $C$  inclui a viscosidade do líquido, a quantidade de líquido na suspensão, o fator de empacotamento das partículas e o coeficiente de permeabilidade. Estas equações supõem um depósito não compressível e como isso não é completamente verdadeiro, a espessura do depósito irá aumentar mais devagar (Brown,1950).

A velocidade de deposição varia com a quantidade de água na suspensão: quanto mais água, mais vagaroso o processo, pois a água deve ser filtrada através do depósito formado.

Altos valores de viscosidade são marcados por altas velocidades de deposição. Velocidades de deposição mais lentas produzem melhor empacotamento de partículas e maior densidade a verde. Deste modo, uma barbotina deve ter baixa viscosidade para que ocorra uma melhor formação de camada e para evitar o aparecimento de bolhas de ar. Portanto, uma boa dispersão é necessária para assegurar a máxima fluidez com um mínimo de água. A figura 2.15 ilustra a formação de parede com diferentes quantidades de dispersantes.

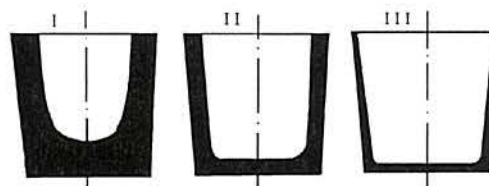


Figura 2.15: Peças feitas por colagem. (I) Barbotina com pouco dispersante. (II) Dispersão de partículas ideal. (III) Excesso de dispersante. [Adaptado de "Handbook of Ceramics - Ceramics Monographs" - R. Herrmann,1989].

Através deste método pode-se conseguir corpos a verde com alta densidade, devido às grandes forças capilares envolvidas que atuam de modo a formar uma



parede compacta de partículas sobrepostas, principalmente em se tratando de um pó formado por partículas pequenas.

### 2.8.2 ADITIVOS

O meio mais usado na colagem são suspensões aquosas, onde a aglomeração e a decantação são evitadas com o uso de dispersantes ou defloculantes na água. Para que a dispersão ocorra, é necessário que seja alcançada uma condição de equilíbrio entre as forças de atração e repulsão entre partículas e a força da gravidade. A função do dispersante é evitar a aglomeração de partículas, que pode ser conseguido tornando-as eletricamente carregadas e para isso adiciona-se uma base ( $\text{OH}^-$ ) ou um ácido ( $\text{H}^+$ ). Quando as cargas das partículas são idênticas, há uma repulsão eletrostática entre elas. Se estas forças são suficientes para superar a atração das forças de van der Waals, o sistema está com uma boa dispersão. Este estado de dispersão não é único, pois existem vários graus de dispersão, dependendo da magnitude das forças repulsivas.

Outro processo de dispersão utilizado faz uso da adsorção de surfactantes ou polímeros não-iônicos que provocam um impedimento espacial entre partículas. Quando as partículas se aproximam uma das outras, são envolvidas por uma rede de macromoléculas. A separação das partículas é física, isto é, o polímero está tão adsorvido nas partículas que estas não têm contato entre si (Norton,1952,1970; Wang,1976).

Uma suspensão bem dispersada mostra um comportamento próximo ao newtoniano em contraste com a floculada, que tem um comportamento pseudoplástico.

As características reológicas da suspensão tem grande influência sobre o processo de formação do compacto a verde e seus eventuais defeitos. A reologia da suspensão depende entre outras coisas do aditivos e impurezas presentes, da distribuição de tamanho de partículas, da área superficial e de modificadores coloidais.

Além disso, estas suspensões devem possuir valores de pH intermediários, de modo a evitar o desgaste do molde de gesso por corrosão. Também devem



ser estáveis por um longo período.

Apesar do desgaste provocado nos moldes, costuma-se usar valores extremos de pH para se obter uma suspensão estável. A esses valores de pH as partículas tem alto potencial de repulsão entre si.

Outros fatores que afetam as condições de moldagem, além da viscosidade, pH e dispersante são a concentração de sólidos e as condições de moldagem. Controlando estes fatores se obtém melhores compactos a verde (Mattos,1992).

A figura 2.16, que representa a variação da viscosidade em função quantidade de dispersante, dá uma indicação da quantidade ideal de dispersante ( $x_0$ ). Dispersante em excesso pode se comportar como aglutinante e com isso as peças aderem ao molde e não se consegue extraí-las. Às vezes, porém, adota-se um valor um pouco abaixo de  $x_1$ , por razões de cinética de formação de parede.

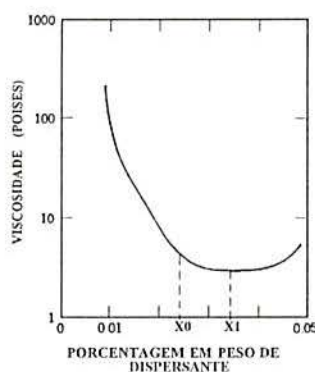


Figura 2.16: *Efeito da dispersão na viscosidade da barbotina. [Adaptado de "Introduction to Ceramics" de W. D. Kingery, 1960].*

### 2.8.3 MOLDES

Os moldes utilizados em colagem de barbotina geralmente são de gesso (*plaster of Paris*), de alta permeabilidade e porosidade suficientemente pequena para absorver a água da barbotina sem escoamento das partículas da suspensão para dentro da parede do molde.

Normalmente o diâmetro dos poros para moldes de gesso é em torno de  $0,1\mu\text{m}$ , o que é muito menor que o tamanho médio de partículas usualmente empregado em suspensões. Deste modo não ocorre migração significativa das partículas para dentro dos capilares do molde.

Na fabricação de moldes e matrizes de gesso, normalmente são usados dois tipos de gesso: *alfa* e *beta*. O tipo de gesso empregado, assim como a preparação da massa de gesso, tem uma estreita relação com a qualidade da peça formada e com a vida útil do molde, sendo que este influi sobre as características das peças cerâmicas. O gesso beta ( $\beta$ ) é o mais utilizado e possui a formulação  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  (Jordão,1989). O gesso  $\alpha$  possui a mesma formulação, o que difere um do outro é o seu processo de obtenção e seu tamanho de partícula. O gesso  $\alpha$  é mais adequado para confecção de matrizes.

As vantagens deste tipo de molde são o custo relativamente baixo, simplicidade no manuseio, porosidade controlada, podem ser secados e reaproveitados e tem boa exatidão dimensional.

A desvantagem principal deste tipo de molde é o rápido desgaste das paredes, o que torna sua vida útil pequena se comparado a um molde polimérico ou metálico, por exemplo. Outra desvantagem é que existe um limite para a complexidade de forma que pode ser obtida. Além disto, o gesso tem baixa resistência mecânica, o que dificulta a fabricação de moldes com detalhes finos, além de impedir o uso da pressão para auxiliar o processo.

A proporção ideal do gesso diluído em água é em torno de 80%. Proporções menores tornam as massas não trabalháveis, e proporções maiores possuem alta porosidade gerando peças com problemas (Jordão,1989;Herrmann,1989). Esta proporção também é chamada de consistência.

O uso contínuo provoca a deterioração na superfície do molde, causada provavelmente pela dissolução da gipsita, aumentando a permeabilidade molde e, por conseguinte, afetando a velocidade de deposição do sólido, resultando em peças com superfícies irregulares (Norton,1970).

Outro problema que pode surgir deste tipo de molde é causado pelo excesso de água nas paredes do molde. Se isso ocorrer o ar fica aprisionado entre as paredes internas do molde e a peça em formação, causando pequenas bolhas superficiais.

A figura 2.17 apresenta os problemas que a água retida no molde pode causar às peças cerâmicas. O ar encontra uma barreira de água no molde de gesso e não consegue sair, procurando o caminho mais fácil, ele provoca defeitos na superfície das peças. Este problema é resolvido secando-se o molde.



Figura 2.17: Bolhas em peça de alumina, provocada pelo excesso de água no molde. [Adaptado de "Handbook of Ceramics - Ceramics Monograph" - R. Herrmann, 1989].

A figura 2.18 apresenta um esquema do comportamento da água no molde de gesso.

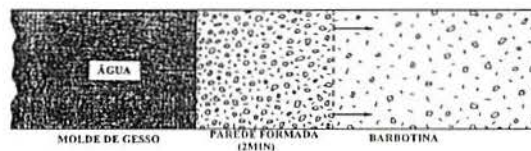


Figura 2.18: Diagrama esquemático do processo de absorção de água pelo gesso no processo de colagem. [Adaptado de "Elements of Ceramics" de F.H. Norton, 1952].

A figura 2.19 mostra as curvas de absorção de água da barbotina pelos moldes de gesso.

Os principais problemas deste processo são o rápido desgaste dos moldes, a demora na formação das peças e difícil reprodutibilidade das peças. Também requer habilidade manual tanto para manusear as peças como para confecção dos moldes.



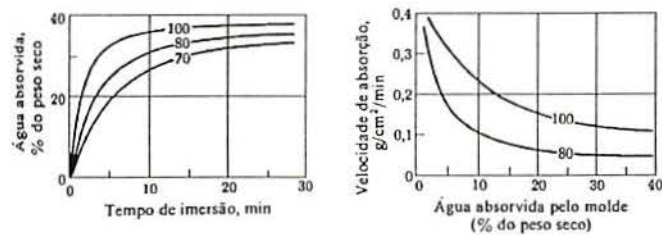


Figura 2.19: *Velocidade de absorção versus água absorvida. Os números 70, 80 e 100, indicam a quantidade de água no gesso da mistura original. Mais água produz moldes mais porosos, tornando mais lenta a retirada de água da suspensão no processo de colagem de barbotina. [Adaptado de "Propriedades dos Materiais Cerâmicos" de L.H. Van Vlack, 1973].*

## 2.8.4 SECAGEM

A secagem é um estágio muito importante em alguns processos de conformação hidroplástica ou a úmido, como a colagem, por exemplo.

A secagem deve ser rápida para se tornar econômica, mas não tão rápida a ponto de danificar as peças por trincas ou empenamento, decorrentes da variação de volume. O processo de secagem exige conhecimento da distribuição do líquido no interior do produto e a cinética de movimentação dos líquidos. Deste modo, pode-se prever as diversas alterações nas propriedades e dimensões das peças, com maior precisão.

### 2.8.4.1 DISTRIBUIÇÃO DA ÁGUA

A água confere plasticidade e é proveniente do meio de suspensão, sendo, durante a secagem, eliminada por evaporação, devido à sua alta pressão de vapor. A distribuição da água pode ser classificada como: água em suspensão, água interpartículas ou intercamadas, água dos poros, água adsorvida e água do reticulado. Esta última também é chamada de água de hidratação e pode ocorrer em alguns materiais devido à decomposição térmica na pré-sinterização. (Van Vlack, 1973; Norton, 1952)



A figura 2.20 mostra água interpartículas e água dos poros.

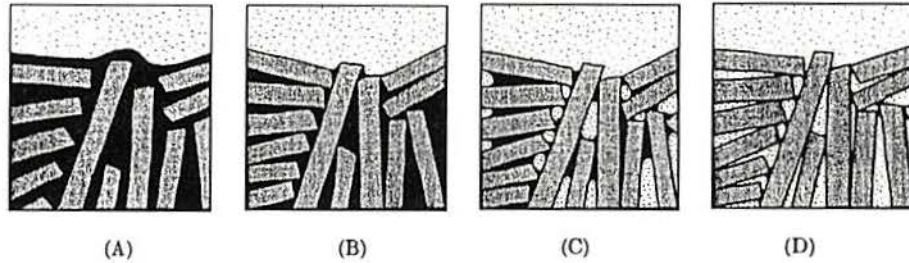


Figura 2.20: Tipos de distribuição de água. (a) Água interpartículas ou intercaminadas; (b) Água dos poros; (c) Água adsorvida; (d) Corpo seco. [Adaptado de "Fine Ceramics" de F.H. Norton, 1970].

#### 2.8.4.2 MOVIMENTAÇÃO DO LÍQUIDO

Na secagem ocorre uma movimentação do líquido do interior para a superfície do produto conformado, quando ocorre a volatilização.

Quando a secagem se limita ao líquido no interior da peça, o fluxo de água através das paredes ( $dV/dt$ ) pode ser descrito por

$$\frac{dV}{dt} = A \frac{\text{força motriz}}{\text{resistência ao fluxo}} \quad (2.4)$$

ou, mais especificamente,

$$\frac{dV}{dt} = \frac{A k (C_d - C_w)}{\eta L_2} \quad (2.5)$$

onde  $k$  é o coeficiente de permeabilidade,  $A$  é uma constante de proporcionalidade,  $\eta$  é a viscosidade e  $C_d$  e  $C_w$  são com as concentrações de água na face seca e na face úmida, respectivamente e  $L_2$  a espessura da parede do produto formado (Norton, 1952).

A contração máxima das peças no processo de secagem ocorre quando é removida a água interpartículas ou intercamadas. Por isso é necessário que a quantidade de água no interior das peças seja tão uniforme quanto possível, durante a etapa inicial de secagem. Deste modo, pode-se evitar o trincamento, antes da completa remoção da água. Como a água é removida pela superfície, a água remanescente, de baixa viscosidade, se move para fora da peça. Quando isso acontece, ocorre uma pequena contração, facilitando a remoção da peça. Quando cessa a contração, a água dos poros pode ser removida por meio de uma corrente de ar seco. Subindo-se a temperatura acima de 100°C, remove-se finalmente a água adsorvida.

### 2.8.2.3 ALTERAÇÕES DIMENSIONAIS

Se a contração é uniforme, só é necessário estabelecer a tolerância da contração para obtermos o produto com as dimensões finais desejadas.

Contudo, a contração geralmente não ocorre de maneira uniforme. É comum a superfície contrair mais rapidamente que a parte interna, gerando deste modo, o aparecimento de trincas. Tensões de tração aparecem em peças secadas muito rapidamente e tensões de compressão quando a umidade é excessiva. Se estas tensões aparecem quando o produto ainda está plástico, pode ocorrer empenamento. Deve-se também levar em conta a baixa resistência mecânica do material nestas condições, que é outro fator de perdas.

As trincas, devido à secagem, se formam na direção do gradiente mais saturado de umidade, e são normalmente perpendiculares às superfícies externas, mas podem também aparecer, algumas vezes, em seções transversais.

Quando há anisotropia na microestrutura do produto, ocorre contração no sentido transversal à parede delgada da barbotina, devido à orientação das partículas durante a deposição. Deste modo, há uma contração diferencial nos cantos e ângulos reentrantes.

## 2.9 USINAGEM A VERDE

É classificado como usinagem a verde qualquer acabamento que ocorra na fase de compactação do corpo cerâmico, antes deste corpo ser sinterizado (Larson,1981). Contudo o corpo cerâmico a verde é muito frágil e pouco resistente nestas condições, o que acarreta sérias dificuldades de usinagem.

A usinagem a verde é comumente utilizada após a prensagem isostática, quando o formato final ainda não está completo. Algumas formas não podem simplesmente serem conformadas sem uma operação secundária de usinagem a verde.

Também é possível a usinagem a verde de material previamente prensado e é usada em pequena escala para a confecção de isoladores elétricos que são peças simétricas. Este processo não requer ferramentas especiais, porém devido à alta abrasividade do corpo a verde, é interessante usar-se ferramentas diamantadas.

Deve-se ter em mente que um aumento na quantidade de ligante aumenta a resistência mecânica a verde em peças cerâmicas, porém estas peças apresentam maiores dificuldades no processo de pré-queima, sendo mais suscetíveis a deformações e trincas. Por causa destes tipos de limitações, pode ser necessário queimar a peça parcialmente antes de se fazer uso da usinagem a verde. Este processo é conhecido como "*bisque firing*" (Sheppard,1992).

Nos últimos anos, a usinagem a verde vem se mostrando muito importante e útil em processos como prensagem a seco e colagem de barbotina. Deste modo, a usinagem a verde deixa de ser apenas um processo de acabamento para se tornar também um processo de conformação, tendo grande potencial para a obtenção de formas complexas.

Este processo tem se tornado interessante, principalmente tendo em vista a recente disponibilidade de máquinas CNC, altamente sofisticadas e com alta produtividade, o que estimula o estudo sobre a usinagem a verde como alternativa para a conformação de corpos cerâmicos.



## 2.10 OUTROS PROCESSOS

Além dos processos de conformação aqui mencionados, existem outros que não são tão comuns, como recobrimento e deposição eletroforética, serigrafia, litografia, aspersão térmica, conformação vítrea (usado na indústria tradicional e de vidros), transformação sol-gel e CVD. Este último também é muito utilizado para deposição de filmes de diamante.

## 2.11 PROCESSOS DE FINALIZAÇÃO

Podem ser entendidos como as operações que se seguem à conformação, para a obtenção da peça final. Estão incluídos nesta etapa a sinterização e acabamento superficial, que inclui a usinagem final.

### 2.11.1 SINTERIZAÇÃO

A sinterização, ou queima, pode ser vista como a consolidação térmica do compacto a verde através da redução da porosidade e aumento no tamanho de grão. A sinterização é também descrita como um fenômeno termicamente ativado que ocorre sobre um sistema de partículas, levando à consolidação mecânica, pela união das partículas através dos processos difusivos, aumentando a área de contato entre elas, e diminuindo significativamente ou eventualmente eliminando os poros.

Existem basicamente três tipos de sinterização: com fase líquida, sem fase líquida e sinterização reativa. Em geral, chega-se a temperaturas da ordem de 70% da temperatura de fusão (temperatura absoluta), para sinterização sem fase líquida. Ocorre então um aumento da resistência mecânica do compacto, desenvolvimento da microestrutura final, redução da área específica total e redução do volume aparente total.

Embora em algumas operações de sinterização não ocorram mudanças



de fase, é comum encontrar alterações, como a formação de um líquido, por exemplo.

A força motriz para a sinterização é promovida pela diminuição da energia superficial total devido à redução da porosidade. Simultaneamente, pode ocorrer crescimento de grãos. Na sinterização com fase líquida, a força motriz é a redução de energia interfacial. Esta consolidação, geralmente acompanhada de uma diminuição de porosidade e um aumento do tamanho dos grãos, se dá pela difusão dos íons que migram de regiões de energias relativamente altas para regiões de energias mais baixas. Esse movimento dos íons é termicamente ativado e pode se dar por vários mecanismos que na maioria das vezes atuam simultaneamente, mas com diferentes intensidades.

Durante a sinterização, as taxas locais de crescimento de grãos e densificação (diminuição da porosidade) dependem das características físicas e químicas locais. Dessa maneira a falta de uniformidade do compacto a verde poderá levar a variações na microestrutura dentro do corpo sinterizado, de região para região. Essas variações de propriedades dentro de um mesmo corpo são prejudiciais às propriedades da peça, e podem provocar distorções geométricas e aparecimento de trincas e rachaduras.

A variação de densidade de um compacto a verde pode levar a presença de poros residuais no produto sinterizado. No caso desse material vir a ser usado como elemento estrutural, a presença dessas falhas (poros), associada à ausência de ductilidade (fragilidade), característica de grande parte dos materiais cerâmicos, limitará seriamente a carga máxima que a peça pode ser submetida. Causas para não-uniformidade da densidade a verde podem ser as características inadequadas do pó, mistura não uniforme com os aditivos e não-uniformidade de tensões durante a conformação.

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

### 2.11.1.1 MECANISMOS DE SINTERIZAÇÃO

A transferência de massa que ocorre no processo de sinterização é causada por quatro mecanismos distintos, e algumas vezes simultâneos (Van Vlack,1973; Kunrath,1990).

- a) Escoamento viscoso ou plástico;
- b) Difusão, não só superficial, mas também nos contornos de grãos e no reticulado;
- c) Evaporação de materiais voláteis das superfícies convexas e condensação nas côncavas;
- d) Transporte através de fase líquida eventualmente existente.

Os mecanismos b, c e d envolvem a remoção dos íons ou átomos das superfícies de maior energia e deposição dos mesmos nas superfícies de menor energia. As superfícies de energia mais elevada são aquelas que apresentam o raio de curvatura convexo; as superfícies de menor energia são aquelas que apresentam o raio de curvatura côncavo. As superfícies de grande raio e as superfícies planas são intermediárias.

A figura 2.21 ilustra os principais mecanismos de sinterização.

### 2.11.1.2 SINTERIZAÇÃO COM FASE LÍQUIDA

A sinterização com fase líquida é um sistema com mais de uma fase (líquida e sólida) e ocorre quando cerca de 1 a 20% do volume está em fase líquida. Pode ocorrer significativo transporte difusivo dos átomos do sólido dissolvido no líquido e o líquido forma um filme ao redor da fase sólida. Para isso o sólido precisa ser solúvel na fase líquida e deve haver boa molhabilidade da fase líquida sobre a sólida. Este tipo de sinterização tem uma boa cinética de reação, mas ocorrem algumas dificuldades de controle dos parâmetros. É muito utilizada na indústria tradicional de cerâmicas, por possibilitar baixa porosidade com temperaturas não muito altas. Porém, há a desvantagem de uma eventual fase líquida

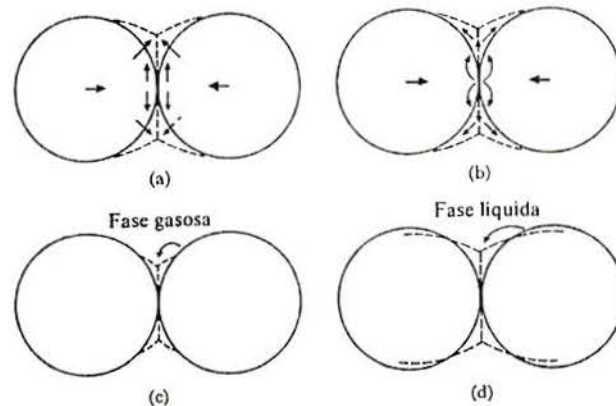


Figura 2.21: Esquema dos mecanismos de sinterização. (a) Escoamento viscoso; (b) Difusão; (c) Vaporização e condensação; (d) Solução e precipitação. [Adaptado de "Propriedades dos Materiais Cerâmicos" de L.H. Van Vlack, 1973].

entre as partículas, gerando menor resistência a temperaturas elevadas.

### 2.11.1.3 SINTERIZAÇÃO SEM FASE LÍQUIDA

Em geral, para temperaturas da ordem de 70% da temperatura de fusão ocorre apreciável difusão na fase sólida. É quando ocorre formação de pescoço, seguido de densificação.

A formação de pescoço é o primeiro estágio no processo de sinterização. Como as partículas estão em contato uma com as outras, com o aumento da temperatura ocorre um coalescimento e a formação de uma ponte de ligação entre elas chamada pescoço. Posteriormente ocorre a redução da porosidade e a densificação com o crescimento dos grãos.

### 2.11.1.4 SINTERIZAÇÃO REATIVA

A sinterização reativa ocorre com reação química. Neste processo, é em geral importante controlar-se a muito bem a temperatura e a atmosfera. É usado para sinterizar peças grandes e de formas complexas. Também é usado em deposição química de vapor (CVD),



em reações de troca, formando compósitos de matriz cerâmica, etc.

#### 2.11.1.5 ADITIVOS DE SINTERIZAÇÃO

Em geral, adiciona-se ao material a ser sinterizado, pequenas quantidades de aditivos, que tem a finalidade de melhorar o processo. Os principais mecanismos em que se baseiam o uso de aditivos de sinterização são a formação de uma fase líquida, que ajuda na cinética de sinterização, inibição do crescimento de grãos pela formação de uma segunda fase sólida, aumento no coeficiente de difusão, segregação nos contornos de grão e alteração da proporção de energia de contorno de grão em relação à energia livre.

Os aditivos de sinterização também influenciam o processo de difusão no estado sólido. O MgO é usado na sinterização da alumina e influencia a taxa de sinterização, densidade, crescimento de grãos (diminui a taxa de crescimento do grão) e resistência mecânica.

Também é usado SiO<sub>2</sub> como aditivo para melhorar a resistência mecânica, pois favorece a formação de uma fase líquida, permitindo sinterização a temperaturas menores. Já o TiO<sub>2</sub> atua de forma pronunciada no coeficiente de difusão, aumentando este coeficiente. Além destes também são usados NiO, FeO e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Keski,1965; Duailibi, 1988).

#### 2.11.1.6 ALTERAÇÕES DIMENSIONAIS

A sinterização induz uma contração que depende basicamente de dois fatores: tempo e temperatura. Tempos muito longos e temperaturas baixas são equivalentes a tempos curtos e temperaturas elevadas (Van Vlack,1973; Kingery,1973).

Em alguns casos, ocorre um grande encolhimento quando a densificação é máxima, e quando isto ocorre de modo não uniforme provoca sérios problemas com distorções na forma e rachaduras.



A contração também varia com a porosidade. Contrações desiguais e/ou empenamentos podem surgir durante a queima se:

- a) Houver segregação de partículas durante a conformação que ocasiona variações na granulometria ou composição;
- b) Houver distribuição não uniforme de porosidade;
- c) A distribuição de temperatura no interior da peça não for homogênea;
- d) O tempo em que a peça permanecer na temperatura de sinterização variar acentuadamente de um ponto para outro;
- e) Houver contração anisotrópica a partir da orientação preferencial das partículas;
- f) Ocorrer escoamento devido a tensões causadas pela gravidade, durante o período de queima em alta temperatura;
- g) Houver atrito entre a base do forno e as peças que se contraem.

Tomando cuidado na conformação, secagem e queima pode-se eliminar muitas das alterações dimensionais citadas. Em alguns casos é possível introduzir compensações que evitem a falta de uniformidades das peças.

Pode ocorrer, em alguns casos, expansão volumétrica durante a queima. Isto se deve a uma mudança de fase (mais densa para menos densa) ou gases liberados após uma vitrificação inicial. Este último fenômeno produz bolhas e pode ser usada quando se deseja um isolante leve.

### 2.11.1.7 PROCESSOS DE QUEIMA

Vários tipos de fornos são utilizados para a sinterização ou queima, entre os quais, os de tipo intermitente e contínuos.

Os intermitentes requerem o carregamento e o fechamento antes do aquecimento. Após o resfriamento ele é descarregado. Este processo pode levar algumas horas ou uma semana. Já no contínuo os produtos conformados movem-se através do forno. O forno contínuo geralmente é mais complexo e mais caro que o intermitente e trabalha em grande escala.

A velocidade de aquecimento dos produtos secos é limitada, pois um elevado gradiente térmico no produto pode provocar trincas e, portanto, deve ser evitado.

O tempo necessário para a manutenção de um determinado produto numa certa temperatura de queima depende desta temperatura, pois a operação de queima envolve uma combinação de tempo e temperatura que pode dar os mesmos resultados utilizando tempos maiores e temperaturas menores.

Em geral, tem-se uma função temperatura versus tempo bastante complexa, caracterizada por "rampas" e "patamares" nos pontos mais críticos ou de maior densificação.

A figura 2.22 mostra os contornos de grãos formados em alumina sinterizada.

A sobrequeima prolongada pode contribuir para a redução da porosidade e aumento do tamanho de grão. Então, deve-se controlar o tamanho das partículas para limitar a porosidade do material sem que haja necessidade de queima prolongada.

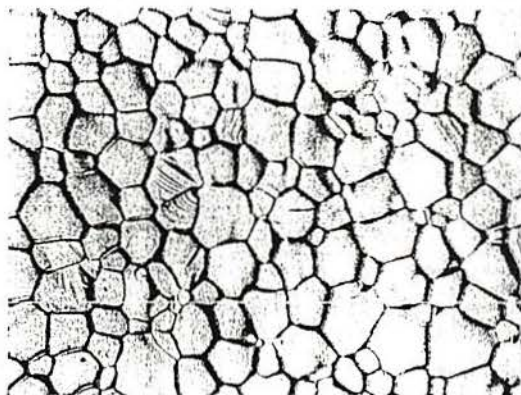


Figura 2.22: *Contornos de grãos de alumina pura sinterizada. [Retirado de "Treatise on Materials Science and Technology"- Vol. 9 - Cer. Fab. Process., 1976].*

### 2.11.2 ACABAMENTO

Um produto é definido pelo seu formato, dimensão e conjunto de propriedades intrínsecas do material. A operação de acabamento é parte do processamento, que tem como objetivo dar ao produto as dimensões finais e o acabamento superficial compatíveis com uso a que se destina. Essas características do produto sinterizado são dependentes das características do pó, do corpo a verde e das alterações que sofre durante a sinterização.

Para se conseguir reprodutibilidade nos produtos sinterizados, com precisão dimensional e acabamento superficial, é comum utilizar-se da usinagem, envolvendo em geral, retífica e polimento do corpo sinterizado. Essa etapa encarece muito o processo, devido à dureza e fragilidade dos materiais cerâmicos. Para isso, necessitam-se ferramentas de materiais superduros, como diamante. Também utilizam-se jatos abrasivos de material duro. Deve-se então fazer todo o possível, para que o corpo sinterizado apresente ao final do processo as características mais próximas possíveis do desejado no produto final. Uma maneira de atacar os problemas deste tipo de acabamento é fazendo-se uso da usinagem a verde, como já foi mencionado anteriormente.

## Capítulo 3

# PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Conforme já foi citado na introdução, neste capítulo pretende-se avaliar, através de experimentos, as características práticas associadas a cada processo, bem como possíveis melhorias destes processos, dentro do contexto industrial nacional, que possam indicar as técnicas mais adequadas de conformação de corpos a verde, com formas complexas, segundo diferentes requisitos de complexidade, tamanho, forma, etc.

Para isso, nos concentramos em quatro métodos de conformação: colagem de barbotina, usinagem a verde, prensagem a seco e moldagem por injeção a baixa pressão, que são os processos onde se consegue uma ampla variedade de formatos de peças.

Para se ter uma noção mais correta dos problemas reais, foram confeccionadas uma variedade de peças com diferentes formatos. A maior parte das peças estudadas são componentes usados na indústria têxtil como guia-fios e sapatas tensoras, por exemplo. Estes devem ser de materiais altamente resistentes ao desgaste, devido às condições de trabalho a que são submetidos. Seus formatos variam entre algumas formas simples até outras formas bastante complexas conforme mostrado na figura 3.1.



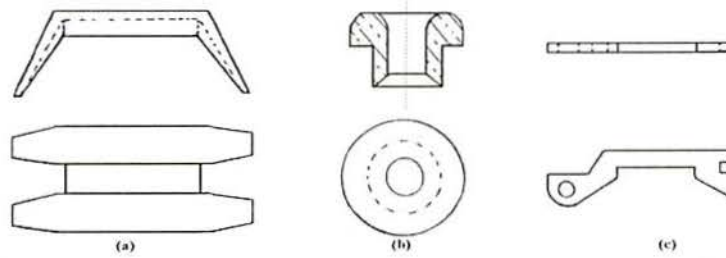


Figura 3.1: *Desenhos dos guia-fios. (a) Sapata tensora, (b) guia-fio redondo com furo passante (escala 1:1) e (c) guia-fio achatado (escala 1:2).*

### 3.1 MATÉRIAS-PRIMAS

Utilizou-se como matéria-prima, na maior parte dos experimentos, óxido de alumínio, conhecido usualmente com alumina, A16SG da Alcoa S.A., com a seguintes características:

Composição, segundo o fabricante:

$\text{Al}_2\text{O}_3$  - 99,82 %,  $\text{Na}_2\text{O}$  - 0,07%,  $\text{SiO}_2$  - 0,03%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  - 0,02%,  $\text{CaO}$  - 0,02%,  $\text{B}_2\text{O}_3$  - 0,001%,  $\text{MgO}$  - 0,04% (dopagem).

Área superficial = 8,2  $\text{m}^2/\text{g}$

Porcentagem que passou pela peneira 325 mesh = 99,9%

Densidade a verde = 2,16  $\text{g}/\text{cm}^3$

Densidade sinterizada <sup>1</sup>= 3,91  $\text{g}/\text{cm}^3$

Contração = 18% ( a 1540°C).

Tamanho de médio de partícula = 0,5  $\mu\text{m}$ .

Também utilizou-se na colagem a alumina APC3017SG com tamanho

<sup>1</sup>Propriedades cerâmicas obtidas após moagem de 10 horas em moinho de bolas, prensagem uniaxial de 70 MPa e sinterização a 1620°C por 1 hora.

médio de partícula em torno de 2 a 3  $\mu\text{m}$ .

Para a prensagem a seco foi usada como matéria-prima, a alumina CS-400/MS da Martoxid<sup>2</sup>, preparada por *spray-drier*, que já vem com 3% de ligante (60% PVA e 40%PEG), cuja composição segundo o fabricante é:

$\text{Al}_2\text{O}_3 \cong 99,7\%$  de pureza,  $\text{SiO}_2 \leq 0,05\%$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \simeq 0,01-0,03\%$ ,  $\text{TiO}_2 \cong 0,005\%$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5 \cong 0,003\%$ ,  $\text{CaO} \simeq 0,01 - 0,05\%$ ,  $\text{Na}_2\text{O} \leq 0,1\%$  e  $\text{MgO} \simeq 0,1(0.05)\%$ .

O tamanho médio de partícula é  $\leq 1 \mu\text{m}$ . As curvas com a distribuição granulométrica das aluminas se encontram em anexo.

Também foram prensadas peças com a alumina A16SG da Alcoa, cuja composição é mencionada anteriormente, em pó preparado por moagem de sobras da colagem de barbotina.

Utilizaram-se também diversos tipos de aditivos que serão comentados neste capítulo.

As matérias-primas utilizadas nos experimentos aqui descritos foram caracterizadas por difração de raios X, espectroscopia de infra-vermelho e análise termogravimétrica (em anexo).

## 3.2 COLAGEM DE BARBOTINA

Apesar do processo de colagem de barbotina ser bastante conhecido, ele ainda apresenta dificuldades práticas em formulações onde o tamanho médio de partícula é menor que  $1\mu\text{m}$ .

A formulação utilizada foi desenvolvida para a alumina A16SG da Alcoa S.A., onde o tamanho de partícula é, em média,  $0,5\mu\text{m}$ . Suspensões com tamanho de partícula maior são mais fáceis de fazer, mas as características finais das peças deixam

---

<sup>2</sup>Da Martinswerk - Alemanha.

a desejar, principalmente devido ao excessivo tamanho de grão do produto sinterizado.

Esta técnica exige uma habilidade manual apurada quando o processo não é automatizado, pois os moldes são abertos com as peças ainda totalmente úmidas e bastante frágeis. Também necessita de retoques nesta fase do processo, para melhorar o acabamento superficial e retirada de rebarbas. O processo é demorado e necessita de muita paciência.

É necessário que os modelos, de onde serão feitos os moldes de gesso, tenham 'ângulos de saída'. Peças com paredes retas tendem a ancorar nas paredes do molde, que é poroso, tornando-as difíceis de extrair, o que acaba resultando em muitas perdas.

Com a finalidade de se ter um melhor acabamento e melhores tolerâncias finais, o processo requer também uma usinagem ou acabamento após uma pré-sinterização.

A alumina A16SG (Alcoa) mostrou-se adequada para peças pequenas e cheias de detalhes. Peças muito grandes de alumina A16SG, com paredes espessas (maiores que 5 mm), tendem a se deformar e rachar na sinterização. Para estas peças grandes foi usada a alumina APC3017SG (Alcoa), com tamanho de grão entre 2 e 3  $\mu\text{m}$ .

Mesmo assim, não se consegue boa densidade final para a Alumina APC3017SG por causa da limitação do forno, que chega a 1660°C no máximo, onde seriam necessários 1700°C por pelo menos 2 horas, e também, por causa do tamanho de partícula. De qualquer forma, com temperaturas mais elevadas tem-se o crescimento de grão, que piora as propriedades mecânicas.

### 3.2.1 PROCEDIMENTO

Para os experimentos de colagem, foi utilizada a alumina A16SG para os guia-fios e a alumina APC3017SG para os cadinhos de grande tamanho, ambas da Alcoa.

Vários experimentos foram realizados na tentativa de estabelecer a melhor formulação para a barbotina com alumina A16SG, pois para partículas de pequeno tamanho freqüentemente encontra-se dificuldades na sua dispersão. De acordo com os experimentos iniciais, as formulações usuais, normalmente não funcionam para a alumina A16SG, por causa de seu pequeno tamanho de partícula. Então, com o auxílio da literatura (Herrmann,1984;Mattos,1992;Phelps,1982) e fazendo diversos ensaios, a formulação desenvolvida e utilizada foi a seguinte (em peso):

69,39% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  A16SG (Alcoa);

30% de água destilada;

0,11% de defloculante (IQAPAC-C<sup>3</sup> e ác. cítrico<sup>4</sup>);

0,5% de ligante (PVA<sup>5</sup>);

antiespumante IQA05<sup>3</sup>.

Esta mistura é colocada em um moinho de bolas, de alumina, por 20 horas. Após a barbotina ser retirada do moinho, deixa-se em repouso por alguns minutos para que desapareçam as bolhas que restaram e está pronta para ser vazada nos moldes de gesso previamente preparados e secos. A barbotina é vazada nos moldes, e à medida que a água avança na parede do molde, o nível de barbotina baixa no canal de entrada e portanto, deve ser completado para que a peça não fique com vazios. Se a peça for oca, a espessura de parede é controlada visualmente, cortando-se um triângulo no canal de entrada. A espessura real está no vértice do triângulo. Após secar a barbotina no canal de entrada, o molde pode ser aberto e a peça retirada.

As peças vazadas secam dentro dos moldes em temperatura ambiente até a retirada da maior quantidade de água possível e após abertura dos moldes, as peças

---

<sup>3</sup>Ambos os produtos IQAPAC-C E IQA05 são produtos comerciais da empresa IQA Indústrias Químicas Arujá Ltda. Do IQA05 utilizam-se apenas algumas gotas e o IQAPAC-C é diluído na proporção de 1:3.

<sup>4</sup>O ácido cítrico é um produto comercial e é usado diluído em 10%.

<sup>5</sup>O PVA utilizado é o Elvanol de alta densidade da DuPont. Também é diluído em água a 10%.



secam ao ar por 24 horas. Após um pequeno acabamento a verde, as peças são pré-sinterizadas a 1000°C. Chega-se nesta temperatura em 5 horas, permanecendo mais 2 horas em 1000°C.

As peças pré-sinterizadas recebem acabamento através de lixas d'água antes de serem sinterizadas. O objetivo principal da pré-sinterização é eliminar os aditivos e a água que restam do processo de colagem, bem como, promover uma certa resistência mecânica, que permite um processo de acabamento sem maiores problemas.

### 3.2.2 MOLDES DE GESSO

A correta confecção dos moldes, usualmente é um aspecto crítico no processo de colagem. Podem ser confeccionados em uma peça única ou podem ser bipartidos, tripartidos ou compostos por mais partes que se encaixam corretamente. Abaixo segue resumidamente os passos para a confecção de um molde de gesso.

1- Criação de um modelo (deve ser de material que não oxide muito, por exemplo, latão) e deve ser maior que a peça final desejada, por causa da contração na sinterização.

O encolhimento linear para sinterização à temperatura de 1600°C, ficou em torno de 17%, sendo necessário fazer moldes 20% maiores, para esta formulação de barbotina e esta temperatura de sinterização. Isto porque, sendo  $l_f$  a dimensão linear final da peça e  $l_i$  a dimensão linear inicial, então:

$$\Delta l = l_f - l_i \quad (3.1)$$

$$\frac{\Delta l}{l_i} = 0,17 \quad (3.2)$$

$$\frac{\Delta l}{l_f} = 0,20 \quad (3.3)$$

- 2- Faz-se um molde a partir deste modelo (negativo da peça);
- 3- Faz-se, a partir deste, uma matriz (positivo de peça);
- 4- A partir desta matriz, são feitos os moldes para a confecção de peças.

As sobras dos passos 1,2 e 3 são guardadas e os moldes do item 4 é que são utilizados.

A proporção de água para gesso é de cerca de 80%. O gesso que mostrou melhor resultado foi o gesso  $\beta$  - SLS da Mossoró<sup>6</sup>. O critério de escolha do gesso foi a sua resistência ao desgaste, facilidade na moldagem e porosidade. Na confecção dos moldes, para que as partes não grudem, faz-se uso de um desmoldante líquido, à base de estearato metálico e detergente líquido.

Dependendo da complexidade do molde, ele terá que ser dividido em duas ou mais partes. Para os guia-fios e sapata tensora, os moldes foram divididos em duas partes. Faz-se primeiramente, uma parte utilizando-se argila para moldagem e o modelo. Após, passa-se o desmoldante e vaza-se a "massa" de gesso sobre a parte com a argila e o modelo, previamente colocados em um recipiente. Depois de curado, retira-se do recipiente e procede-se o acabamento. Pincela-se com desmoldante a parte do molde recém feita e o modelo, coloca-se novamente no recipiente onde será vazada nova quantidade de gesso. Após curada esta segunda parte (que deve encaixar perfeitamente na primeira), abrem-se as partes, retira-se o modelo e faz-se o canal de entrada onde será vazada a barbotina. Este canal deve ser longo e espesso para que utilize a pressão do líquido como auxiliar de moldagem. A largura da parte inferior do canal deve ser maior que a maior espessura da peça, para evitar a formação de vazios. A parede do gesso deve ser mais ou menos 3 vezes maior que a dimensão da peça. A figura 3.2 mostra um molde

---

<sup>6</sup>Empresa Indl. Gesso Mossoró S.A..

de gesso (Simões,1993).

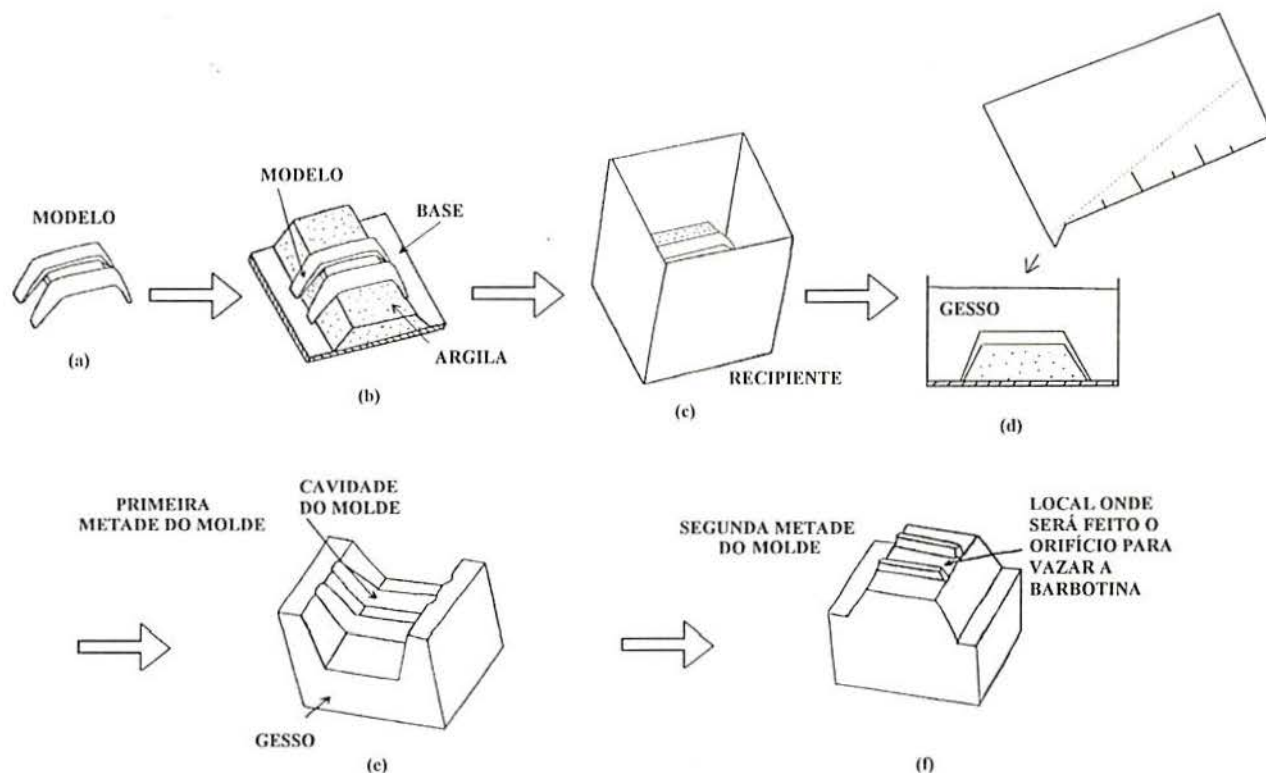


Figura 3.2: Esquema para a produção de moldes bipartidos de gesso. (a) Peça modelo 20% ampliada, (b) Preparação do substrato com argila, (c) recipiente contendo o substrato e o modelo onde será derramado o gesso, (d) vista em corte do recipiente, (e) primeira metade do molde e (f) segunda metade do molde.

Quando as peças aderem ao molde pode-se utilizar um desmoldante sólido, que pode ser grafite ou um estearato metálico. Uma vez prontos, os moldes devem ficar secando, pois moldes molhados geram peças defeituosas e difíceis de extrair. As condições ambientais também interferem no processo de colagem. Quanto melhor o acabamento dos moldes, melhor o acabamento das peças, menores as perdas e melhores os resultados finais.

### 3.3 USINAGEM A VERDE

Em princípio, para usinagem de materiais cerâmicos pode-se partir de um corpo a verde ou pré-sinterizado, obtido por diferentes técnicas. Contudo, o corpo a verde é muito frágil e pouco resistente, o que acarreta sérias dificuldades na usinagem. O aumento de aditivos melhora sensivelmente a usinagem a verde, mas apresenta sérias dificuldades em sua remoção, principalmente se houver perda de contato entre as partículas.

Para melhor usar a usinagem a verde como processo de conformação, se fez necessário um modo de avaliar comparativamente os resultados obtidos em diferentes situações. Então, o presente trabalho foi focado sob dois aspectos: o desenvolvimento de ensaios adequados para caracterizar a usinabilidade de um material e melhoria na produção de um corpo a verde, mais adequado ao processo de usinagem.

Para avaliar a usinagem a verde é proposto um novo tipo de ensaio baseado no torneamento de uma rosca, no qual o critério de usinabilidade está relacionado com a fragilidade dos filetes gerados. Fez-se experimentos utilizando-se corpos-de-prova com formato cilíndrico, cone truncado e cone truncado com ranhuras, preparados por colagem de barbotina e impregnados com diferentes materiais, para a melhoria da usinabilidade, após uma pré-sinterização.

#### 3.3.1 CRITÉRIO DE USINABILIDADE

Segundo temos conhecimento, não existe até o momento nenhum critério de usinabilidade para materiais cerâmicos a verde, ao contrário dos metais que apresentam meios de análise da usinabilidade, tais como desgaste de ferramenta, forças de corte, potência consumida e formação de cavaco. Visto que nenhum destes critérios se adequaria perfeitamente à usinagem de peças cerâmicas, é proposto como critério de usinabilidade, o torneamento de uma rosca e a verificação de sua qualidade.

O torneamento de uma rosca, em metais, é uma operação fácil de realizar controladamente em tornos mecânicos comuns. Cerâmicos a verde permitem



algun tipo de usinagem, mas a usinagem de uma rosca é, em geral, especialmente difícil; é o que se poderia chamar de 'situação limite' para a usinagem de cerâmica (Zorzi,1995;Zorzi,1996).

Para uma avaliação preliminar das melhores condições para teste, foram escolhidos 3 tipos de corpos-de-prova e dois tipos de roscas. Os corpos-de-prova foram preparados por colagem, com alumina A16SG da Alcoa, com formato cilíndrico, cone truncado e cone truncado com ranhuras. Foram usinadas roscas de 7 e 14 fios por polegada, com velocidade de corte de 4,5 e 7 m/min e com velocidade de 14 m/min para o desbaste inicial. As ferramentas de corte utilizadas foram de aço rápido e metal duro, com ângulo de 60°. Por ser a alumina muito abrasiva, a ferramenta de metal duro mostrou-se mais adequada que a de aço rápido, com um desgaste menor.

Para efetuar-se a usinagem, o corpo-de-prova foi preso ao torno com auxílio de uma pinça de madeira. Parte dos ensaios foi realizada utilizando-se uma emulsão de óleo com água como lubrificante, para reduzir o atrito superficial entre a peça e a ferramenta de corte.

O critério de usinabilidade proposto foi de alcançar a máxima penetração possível sem haver quebra de filete da rosca.

Os corpos-de-prova cilíndricos utilizados neste trabalho, possuem o diâmetro de 18 mm e o comprimento de 40 mm. A profundidade de corte utilizada na confecção das roscas foi de 0,2 mm por passo até alcançar 2 mm de profundidade total.

O desenho da figura 3.3 mostra as operações de torneamento de rosca em corpo-de-prova cilíndrico.

Para corpos-de-prova com formato de cone truncado, foram usadas apenas roscas de 7 fios por polegada, iniciando-se com 0,2 e 1 mm de penetração da ferramenta. O formato de cone truncado tem por objetivo expor as amostras a condições mais rigorosas de usinagem, onde a profundidade de penetração ocorre de forma contínua e automática. Deste modo, em um único teste podemos fazer uma avaliação rápida

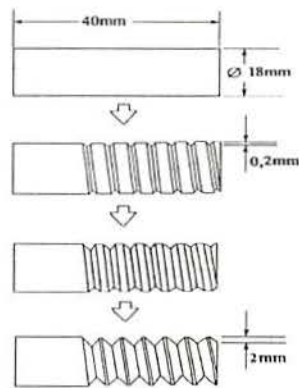


Figura 3.3: *Esquema de usinagem dos corpos-de-prova com formato cilíndrico.*

da usinabilidade, o que não acontece com o formato cilíndrico, onde a penetração da ferramenta é lenta e gradual.

Os corpos-de-prova com formato de cone truncado com ranhuras têm o mesmo objetivo anterior, só que com o grau de dificuldade aumentado, pois o corte é interrompido, o que caracteriza uma condição bastante severa. Este teste é o que exige mais dos corpos-de-prova.

Na figura 3.4 aparecem os corpos-de-prova com formato de cone truncado com e sem ranhuras.

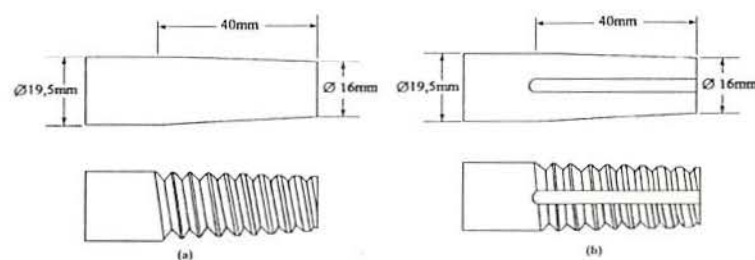


Figura 3.4: *Esquema da usinagem de corpos-de-prova com formato de cone truncado (a) sem ranhuras (b) e com ranhuras.*

### 3.3.2 INFLUÊNCIA DE DIFERENTES IMPREGNANTES

Para melhorar a usinabilidade propõem-se, essencialmente, um processo para aumentar a resistência mecânica do corpo a verde, mantendo-se sua densidade de sólidos tão alta quanto possível. Peças com um percentual volumétrico de ligante muito alto apresentam boa resistência mecânica a verde, mas apresentam também grandes deformações no processo de pré-queima.

Tendo isto em vista, a estratégia seguida foi conformar com pouco ligante, pré-sinterizar a peça para promover uma certa resistência mecânica pela formação de pequenos pescoços entre partículas e depois impregnar a peça, com ligantes adequados. Desta forma, os espaços vazios seriam preenchidos, mas o contato partícula-partícula estaria preservado, o que é muito importante no momento da pré-queima, para evitar grandes deformações.

Estes corpos-de-prova feitos por colagem, foram inicialmente pré-sinterizados a 500°C por 2 horas, e após, foram impregnados a quente e sob vácuo. O objetivo é preencher os espaços vazios, com materiais que facilitem a usinagem de peças pelo aumento de sua resistência mecânica e/ou melhoria na lubrificação durante o corte. Para determinar a temperatura de pré-sinterização, fizemos testes com micro-indentação em corpos-de-prova pré-sinterizados a diferentes temperaturas, com o objetivo de verificar a extensão das rachaduras provocadas pela indentação, usando um aparelho Shimadzu Tipo M.

Foram testados vários materiais como impregnantes nos corpos-de-prova cilíndricos e somente os materiais com os melhores resultados foram utilizados nos cones truncados, e destes apenas os 2 melhores materiais foram usados no cone truncado com ranhuras. Entre os vários materiais testados estão: PVA (alta densidade - Elvanol da DuPont), PEG (peso molecular 400 - comercial), parafina (Petrobrás), parafina com ácido oleico (comercial), cera de abelha (amarela), cera de carnaúba (comercial) e cera de abelha misturada com cera de carnaúba. A escolha destes materiais se deve a vários fatores, entre os quais se encontram a disponibilidade, o baixo custo, baixo ponto de fusão,



fácil manuseio, baixa ou nenhuma toxicidade, etc. Alguns destes materiais são usados como ligantes na indústria cerâmica.

## 3.4 PRENSAGEM A SECO

Neste caso, foram conformados dois tipos de peças, a saber: dois guia-fios da indústria têxtil, um redondo com um furo passante e o outro achatado com um furo em uma das extremidades, conforme a prensagem vista na figura 2.7c.

Apesar de ser um processo que possui limitações para peças muito complexas, nas peças pequenas e simétricas não foram encontradas maiores dificuldades. O guia-fio redondo com furo passante também foi conformado por colagem, prensagem com usinagem e por moldagem por injeção, servindo como peça comparativa dos diversos métodos aqui utilizados.

Para este processo as peças também devem ter uma relação altura / largura não muito grande. Certas peças cerâmicas são difíceis de conformar por colagem, porque são muito finas ou não possuem ângulo de saída do molde. Se estas peças são simétricas, como é o caso de alguns guia-fios da indústria têxtil, podem ser feitas pelo método da prensagem a seco, principalmente se não for possível a utilização da colagem.

### 3.4.1 MOLDES

Foram utilizadas matrizes de aço ferramenta (Villares - VC131), temperado para 50 HRC, com dois pistões. Após a usinagem, as matrizes e os pistões foram temperados e revenidos, sendo posteriormente retificados e polidos. As matrizes e os pistões devem ser polidos para reduzir o atrito do material com as paredes, bem como, para facilitar a retirada da peça do molde após a prensagem.

A figura 3.5 mostra uma matriz utilizada na prensagem.



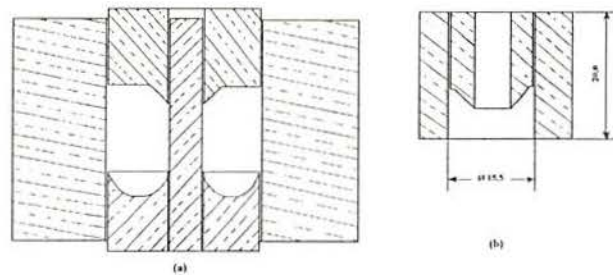


Figura 3.5: *Matriz utilizada na prensagem do guia fio redondo. Em (a) a peça é prensada inteira e após é usinada. Em (b), o detalhe é prensado diretamente.*

### 3.4.2 PRENSAGEM

O pó é colocado dentro da matriz e distribuído de forma uniforme, sendo comprimido levemente para melhor acomodação das partículas. Só após é feita a prensagem. Dessa forma a peça sai uniforme, com a pressão distribuída por igual em toda a extensão de sua superfície. Podendo-se conseguir assim, paredes finas. Outra maneira de distribuir-se o pó uniformemente na matriz é: deixar o pistão inferior numa altura pré-determinada; colocar pó em excesso e retirar este excesso, como mostra a figura 2.5 e por fim, baixar o pistão inferior e prensar.

Para o guia fio achatado os parâmetros de interesse são os seguintes:

Área da seção reta da peça:  $2,65\text{cm}^2$

Pressão de compactação: 100 MPa (1000 kgf/cm<sup>2</sup>)

Para o guia-fio redondo os parâmetros de interesse são os seguintes:

Área da seção reta da peça:  $3,4\text{ cm}^2$

Pressão de compactação: 100 MPa (1000 kgf/cm<sup>2</sup>).

Para este caso, o valor ideal de pressão de conformação fica em torno

de  $1000 \text{ kgf/cm}^2$  porque esta é a pressão de compactação normalmente utilizada, sem que ocorra grande acúmulo de tensões internas nas peças prensadas, gerando trincas.

### 3.4.3 PASSOS PARA A PRENSAGEM

A figura 3.6 ilustra os principais passos para a prensagem.

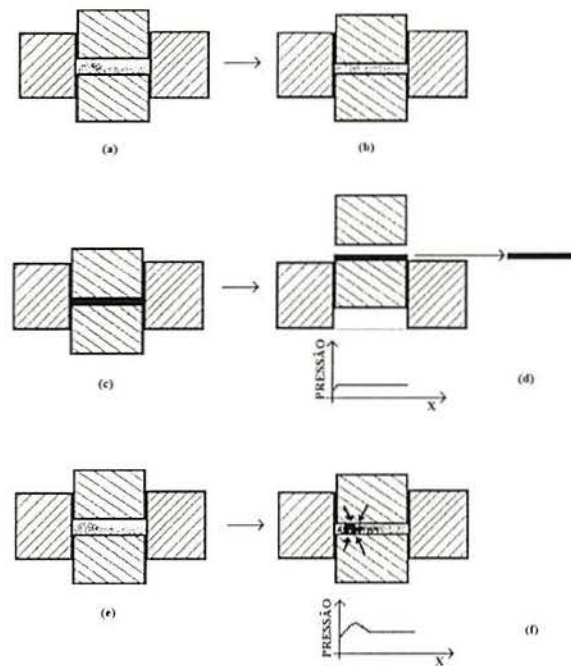


Figura 3.6: Prensagem a seco: (a) A alumina é colocada e o molde é fechado, (b) pressiona-se levemente para que as partículas se acomodem, (c) alivia-se a pressão e pressiona-se novamente, (d) peça pronta e gráfico esquemático de distribuição de pressão. (e) Alumina mal distribuída dentro da matriz, (f) a pressão é aplicada diretamente sem acomodar o pó, criando tensões locais, como é mostrado no gráfico esquemático.

Para facilitar a desmoldagem das peças, é aplicado um pouco de grafite em pó nas paredes das matrizes. Na queima este grafite é liberado e não ocasiona problemas.

Foi utilizado também como matéria-prima, conforme já foi mencionado, as sobras do processo de colagem. Os canais de vazamento, as rebarbas e as peças

quebradas foram secadas a baixa temperatura, moídas em moinho de bolas e peneiradas, resultando em um material, que por possuir um ligante (PVA), pode ser prensado.

Conforme será descrito no Capítulo 4, o guia-fio redondo necessitou ser usinado em um detalhe que quebrava ao ser prensado. Por isso, fez-se a matriz com dois pistões que reproduzíssem o detalhe, como mostra a figura 3.5. Em (a) peça foi prensada inteira e o detalhe foi torneado a verde e em (b) o detalhe foi prensado diretamente. O mesmo guia-fio também foi usinado partindo-se de um cilindro prensado, onde usinou-se a peça por inteiro, como mostra a figura 3.7.

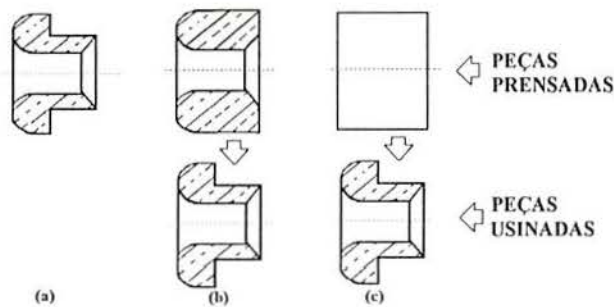


Figura 3.7: Guia-fio redondo. (a) prensado diretamente na forma final, (b) prensado em peça que será parcialmente usinada e (c) prensado um cilindro maciço que será totalmente usinado.

### 3.5 MOLDAGEM POR INJEÇÃO A BAIXA PRESSÃO

Este processo de conformação permite a obtenção de peças com formatos mais complexos.

Como foi mencionado no capítulo anterior, existem basicamente dois processos de moldagem por injeção: o convencional que utiliza a alta pressão e o processo a baixa pressão, que por sua simplicidade vem merecendo atenção nos últimos anos. Este último foi utilizado neste trabalho e será descrito a seguir.

### 3.5.1 EQUIPAMENTO

O equipamento utilizado consiste basicamente de uma injetora Peltzman MIGL33 semi-automática, composta de um tanque aquecido e agitado por duas pás, onde pode-se fazer tanto vácuo como injetar ar comprimido. Uma matriz é encaixada na saída do tanque agitado e é refrigerada com água corrente (ver figura 2.13).

### 3.5.2 PROCEDIMENTO

A matéria-prima utilizada neste processo consiste de um veículo orgânico, um auxiliar de processo e alumina. O veículo orgânico utilizado foi parafina (Petrobrás), com ponto de fusão em torno de 60°C, e o auxiliar de processo utilizado foi o ácido oleico (comercial), que tem como função melhorar a molhabilidade entre a alumina e a parafina. Foram testadas duas aluminas com tamanhos de partículas diferentes. Uma com tamanho médio de partícula acima de 1  $\mu\text{m}$  similar à APC3017SG e a alumina A16SG, com tamanho de grão em torno de 0,5  $\mu\text{m}$ .

Este processo está bem desenvolvido para aluminas com tamanho de partículas maiores que 1  $\mu\text{m}$ , porém para granulometrias inferiores enfrenta algumas dificuldades. A mistura de aluminas com tamanho de grão maior que 1  $\mu\text{m}$ , com o ligante, fica mais homogênea do que com aluminas com tamanho de grão menor que 1  $\mu\text{m}$ . As misturas com partículas maiores que 1  $\mu\text{m}$ , têm o inconveniente de gerarem peças com densidade final muito baixa, levando a sérios problemas por ocasião da pré-queima (*debinding*).

A formulação utilizada para injeção foi a seguinte:

15% de ligante, sendo 5% de ácido oleico e o restante de parafina;

85% de alumina A16SG da Alcoa.

Estes valores são em massa. Também fez-se testes com quantidades



de ligante maiores: 20%, acima de 20% e menores: 14%.

### 3.5.3 INJEÇÃO

A mistura deve ficar agitando por algumas horas ( $\simeq 12$  horas). Antes porém, é necessário secá-la em forno, pois a água adsorvida interfere no processo de molhamento dos grãos pela parafina. No tanque coloca-se primeiro o veículo orgânico e após, aos poucos acrescenta-se a alumina. Durante a mistura é feito vácuo para evitar a formação de bolhas na massa. O tanque é aquecido a aproximadamente  $93^{\circ}\text{C}$ , juntamente com o canal de injeção e o orifício de saída. Após a mistura, o molde (com refrigeração) é colocado sobre o orifício de saída, podendo-se então fazer a injeção propriamente dita. A pressão do ar comprimido necessária depende da quantidade de ligante na mistura. Quanto mais ligante, menor a pressão requerida, em função da menor viscosidade do fluido. A pressão máxima neste tipo de equipamento é de  $0,5\text{ MPa}$  ( $5\text{ kg/cm}^2$ ).

Depois de injetada, a peça já fria é desmoldada e pode ser feita a retirada do ligante, por aquecimento lento.

### 3.5.4 EXTRAÇÃO DO LIGANTE

A extração do ligante por aquecimento (*debinding*) é feita em um recipiente de aço inox com pó de alumina envolvendo as peças. Este pó absorve a parafina liberada pelas peças, além de sustentá-las mecanicamente. Pode-se utilizar talco ou outros materiais no lugar da alumina, com os mesmos resultados. O forno normalmente utilizado para a pré-queima é um forno comum de  $1100^{\circ}\text{C}$  com um bom controle de rampas e patamares.

A taxa de saída de ligante deve ser lenta para não provocar a ruptura das peças. Segundo a análise termogravimétrica do corpo a verde, a parafina começa a se decompor em  $140^{\circ}\text{C}$  e termina aos  $400^{\circ}\text{C}$ . Nesta faixa de temperatura a rampa do forno deve ser lenta, em torno de  $10^{\circ}\text{C}$  por hora. Após o *debinding*, a pré-sinterização e a sinterização são as mesmas que nos outros processos, como é descrito a seguir.

## 3.6 SINTERIZAÇÃO

Todos os corpos de prova deste trabalho, foram sinterizados em um forno para temperaturas de até 1700°C com revestimento de alumina. A sinterização tinha duração média de dois dias, com rampas variando de 50°C a 120°C por hora nas temperaturas menores que 1000°C e ficando em torno de 50°C por hora nas temperaturas superiores a 1000°C, permanecendo de 2 a 4 horas na temperatura limite. As temperaturas de sinterização utilizadas foram de 1560°C, 1600°C e 1650°C.

Peças com espessura de parede muito grande normalmente não resistem à queima final. Além disso, se a peça contiver em seu interior bolhas de ar, ela arrebentará na sinterização, atingindo as demais peças. Para que as peças grandes não se deformassem muito devido às resistências estarem nas laterais do forno, foi colocado um 'colarinho' de alumina ao redor das peças, deste modo há melhor homogeneidade de temperatura no interior do forno. Para peças muito grandes também foram utilizados apoios convenientes. A contração da peça na vertical é maior que na horizontal, em função do próprio peso das peças.

Para evitar que as peças 'aderissem' no piso do forno, este recebe uma nova camada de pó de alumina a cada nova sinterização.

Após a sinterização, foi verificada a densidade final das peças, pelo método de Arquimedes. Este método está muito bem ilustrado em Rosa,1995.

## Capítulo 4

# RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão analisados e discutidos os principais resultados dos trabalhos realizados com cada uma das técnicas em separado, de acordo com o exposto anteriormente.

### 4.1 COLAGEM DE BARBOTINA

O processo de colagem de barbotina mostrou-se bastante prático, uma vez que não requer equipamento especial. A figura 4.1 apresenta um molde de gesso para confecção das sapatas tensoras e também mostra uma sapata pré-sinterizada e uma sapata sinterizada, já com a contração prevista na confecção do molde. No centro do molde da direita (parte de cima), encontra-se o canal onde se vaza a barbotina.

A sinterização, no processo de colagem, foi realizada a 1560°C e 1600°C e a densidade foi calculada utilizando-se o método de Arquimedes.

Os guia-fios feitos por colagem e sinterizados a 1560°C possuem densidade final ligeiramente menor que os sinterizados a 1600°C como podemos ver na tabela 4.1. A sinterização a 1600°C levou a densidades em torno 3,95g/cm<sup>3</sup>, o que é um resultado excelente, uma vez que a densidade teórica, para a safira pura, é em torno de 3,98g/cm<sup>3</sup>. De qualquer maneira, a densidade máxima atingida, de acordo com o fabricante, para



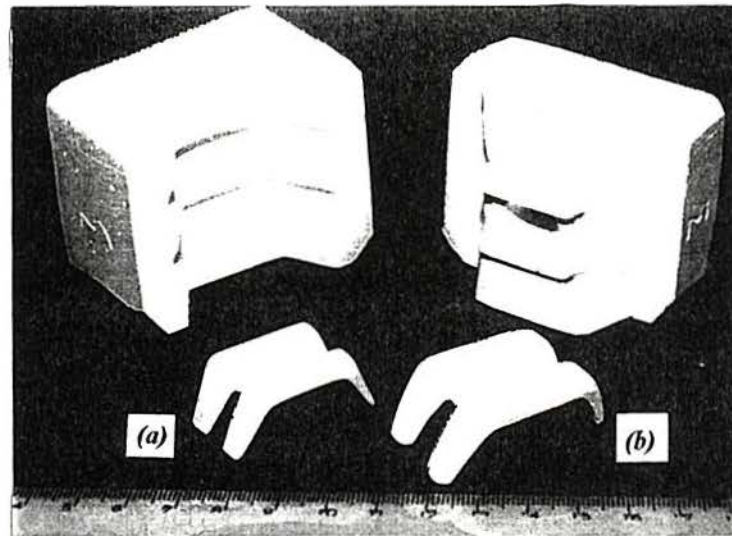


Figura 4.1: Molde de gesso da sapata tensora. (a) Sapata sinterizada; (b) Sapata pré-sinterizada.

peças compactadas por prensagem uniaxial, é de  $3,91 \text{ g/cm}^3$  a  $1620^\circ\text{C}$ .

Tabela 4.1: Densidades a diferentes temperaturas de sinterização de guia-fios e sapatas tensoras utilizadas na indústria têxtil (método de Arquimedes).

AMOSTRA	GUIA-FIO 1560 °C	GUIA-FIO 1600 °C	SAPATA TENSORA 1560 °C	SAPATA TENSORA 1600 °C
DENSIDADE ( $\text{g/cm}^3$ )	3.90 - 3.93	3.95 - 3.96	3.87	3.91

Quando as peças não possuem espessura de parede uniforme, podem apresentar a formação de vazios, como mostra a figura 4.2a. Neste caso, o canto superior da sapata tensora tinha a espessura maior do que o restante da peça. Deste modo, quando a peça secou, ficou um vazio, que pode ser interno ou externo, como é o caso desta peça. Este problema é resolvido diminuindo-se a espessura na região do defeito. Feito isso o problema não voltou a se repetir.

Para estudar o efeito do tamanho das peças na etapa de sinterização, foram confeccionados cadinhos grandes ( $\varnothing 10 \text{ cm}$ ) em alumina APC3017SG. A figura 4.2b mostra um defeito que ocorre em peças muito grandes que tendem a ancorar no piso do forno, durante a sinterização, mesmo que ele esteja coberto de pó de alumina. Como ela não pôde contrair uniformemente, rachou para aliviar as tensões. Uma solução para este tipo de problema é confeccionar um segundo piso, do mesmo material a verde, que deverá



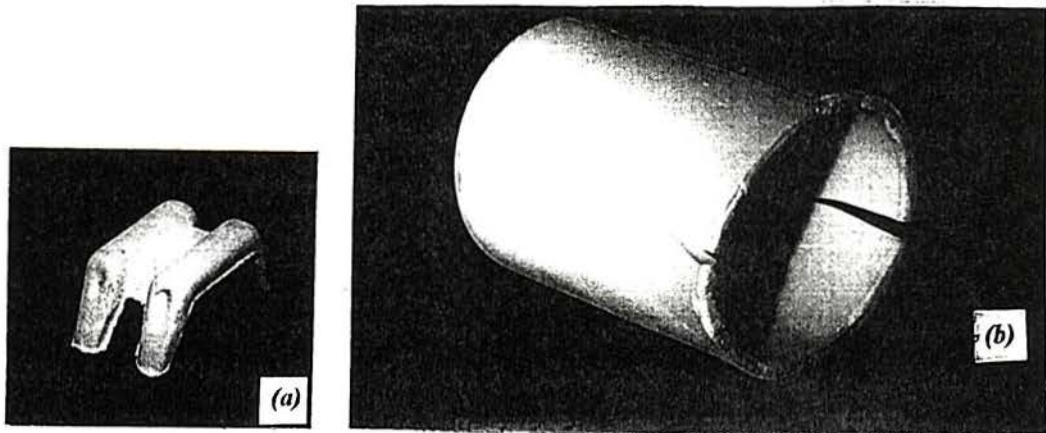


Figura 4.2: Peças defeituosas feitas por colagem. (a) Problema na uniformidade da espessura da parede e (b) problema com excesso de peso na sinterização.

contrair juntamente com a peça na sinterização, evitando assim a ancoragem. Outra solução é a adição de aditivos de sinterização, como o  $\text{SiO}_2$ , que melhora a plasticidade.

As peças com grandes dimensões, confeccionadas com alumina A16SG, envolvem um tempo muito longo de colagem, pela dificuldade de filtração da água através da parede de partículas finas formada pela deposição. Por este motivo, utilizou-se a alumina APC3017SG, que possui partículas maiores e o tempo de deposição, consequentemente é menor. A barbotina da alumina APC3017SG tem o inconveniente de não ser estável por um período muito longo. Por isso, deve ser usada logo que ficar pronta.

A figura 4.3 mostra alguns exemplos de guia-fios da indústria têxtil feitos por colagem dentro deste trabalho, com exceção do guia-fio achatado, que aparece no canto superior esquerdo, que foi feito por prensagem a seco.

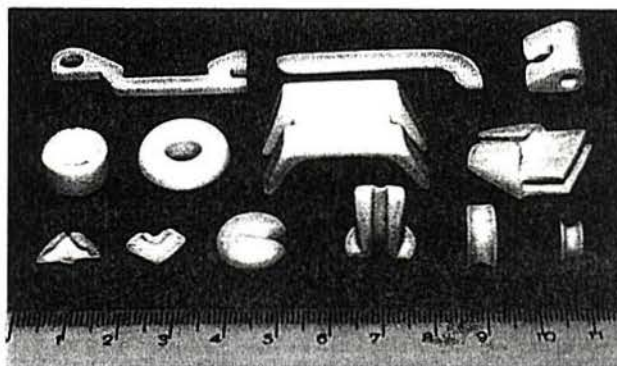


Figura 4.3: Guia-fios da indústria têxtil feitos por colagem, com exceção do guia-fio achatado (com furo) no alto à esquerda, que foi feito por prensagem.

No decorrer dos estudos sobre a colagem, foram observados alguns problemas técnicos específicos deste método, que merecem ser explicitados:

a) A quantidade de água na barbotina é muito importante. Menor quantidade de água aumenta a viscosidade e a rapidez na conformação, mas sendo a barbotina muito viscosa, não consegue-se reproduzir detalhes mais finos.

b) Quando os moldes de gesso estão muito úmidos ocorre formação de bolhas nas peças. Este problema é resolvido secando-se os moldes. Por outro lado, se o molde estiver muito seco a peça fica com a superfície rugosa, necessitando de um acabamento maior. Para evitar este problema deve-se molhar um pouco a cavidade do molde.

c) A correta quantidade de umidade na confecção dos moldes e o tempo em que se agita a mistura de gesso e água são muito importantes. Se a agitação durar muito tempo, não se consegue espalhar bem a massa, se a agitação durar pouco tempo o molde fica repleto de bolhas.

d) O tempo de moldagem também é muito importante. Se o molde é aberto muito cedo, a peça ainda não possui resistência mecânica, se deformando com facilidade. Se demorarmos muito para abrir o molde e a peça secar demais, ficará coberta de rachaduras. O tempo de colagem pode ser diminuído se for feito vácuo durante a conformação. Normalmente o tempo de duração varia de 6 a 8 horas, dependendo da umidade ambiente. Se fizermos vácuo depois que secou o canal da barbotina, pode-se tirar as peças aproximadamente com 2 horas de antecedência.

e) Se a espessura de parede for muito grande (acima de 5mm), a peça demora muito a se formar, além de se tornar irregular.

f) A retirada do canal por onde é vazada a barbotina, deve ser realizada com cuidado, para não quebrar as peças. Nesta etapa podem ocorrer muitas perdas, pois a peça está fracamente consolidada.

g) Outro problema é a degradação dos moldes de gesso, o que diminui

a qualidade das peças formadas. Uma solução seria a utilização de moldes poliméricos que são utilizados na colagem sobre pressão, substituindo-se os moldes de gesso, o que prolongaria a vida útil dos moldes.

A correta determinação de todas as variáveis envolvidas nos tópicos acima discutidos, como tempo de moldagem, umidade e vida útil dos moldes, etc, varia muito de caso a caso, sendo de difícil controle e conseqüentemente o processo não é muito estável e reprodutível. É um processo que envolve habilidade manual para peças pequenas e altamente complexas.

## 4.2 USINAGEM A VERDE

Como foi visto no Capítulo 3, foi criado um teste para avaliar a usinabilidade de corpos cerâmicos a verde. Este teste consiste em usinar uma rosca em corpos-de-prova feitos por colagem, pré-sinterizados e impregnados com diferentes materiais, sem que ocorra quebra do filete da rosca.

Os resultados aqui obtidos, têm um caráter essencialmente exploratório, visando balizar futuros desenvolvimentos na área.

Os corpos-de-prova feitos por colagem de barbotina para serem torneados, foram presos a placa do torno por meio de uma pinça de madeira, como mostra a figura 4.4. Se o corpo-de-prova for preso diretamente pelas castanhas do torno, sem proteção, freqüentemente ocorre quebra da peça no início da usinagem. Estas fraturas ocorrem justamente na região onde o corpo-de-prova é preso pelas castanhas da placa do torno, devido à concentração de tensões locais.

A tabela 4.2 mostra alguns dos resultados obtidos pela usinagem a verde de corpos-de-prova cerâmicos com formato cilíndrico impregnados com diferentes materiais. Nos início dos experimentos de usinagem foram realizados experimentos com e sem o líquido refrigerante do torno como lubrificante superficial. Como este lubrificante se mostrou um auxiliar importante, foi adotado em todos os experimentos seguintes.



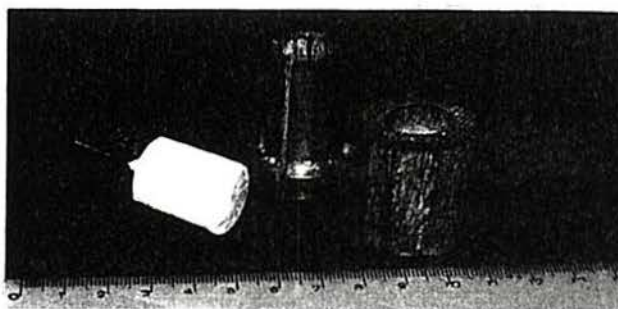


Figura 4.4: *Corpo-de-prova cilíndrico que deve ser preso ao torno por meio de uma pinça de madeira ou latão.*

Nesta tabela, o resultado "muito bom" significa que os filetes das roscas ficaram intactos; o resultado "bom" significa que os filetes lascaram um pouco; o resultado "ruim" significa que o corpo de prova teve seus filetes muito lascados e o resultado "muito ruim" significa que os filetes ficaram completamente destruídos.

Tabela 4.2: *Resultados qualitativos obtidos pela usinagem a verde de corpos de prova cilíndricos impregnados com diferentes materiais.*

IMPREGNANTE	PVA 10%	PEG 400	CERA DE ABELHA	CERA DE ABELHA 80% CERA DE CARNAÚBA 20%	PARAFINA	CORPO SEM IMPREGNANTE
c/ LUBRIFICANTE	muito bom	muito bom	bom	ruim	ruim	muito ruim
s/ LUBRIFICANTE	bom	bom	bom	muito ruim	muito ruim	muito ruim

Conforme a tabela 4.2, os melhores resultados obtidos foram com PVA e PEG, usinados com lubrificante. Nos corpos-de-prova cilíndricos, além da execução das roscas de 7 e 14 fios por polegada, sem lascamento nas bordas e sem a propagação aparente de trincas, também foi possível realizar operações de torneamento cilíndrico interna e externamente até espessuras de parede inferiores a 1mm sem o lascamento das bordas.

A figura 4.5 mostra um corpo de prova impregnado com PVA e usinado com roscas de 14 fios por polegada. A qualidade do filete gerado é preservada inclusive na ponta cortante da rosca.

O PVA utilizado foi diluído em água em solução 10% e aquecido a aproximadamente 70°C antes da impregnação (sob vácuo) e também após a impregnação por aproximadamente 1 hora, resultando numa impregnação de 12% em massa úmida.



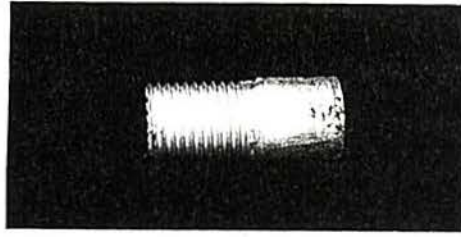


Figura 4.5: *Cilindro de alumina impregnado com PVA com rosca de 14 fios por polegada.*

O PEG comercial, de peso molecular 400, também é aquecido antes e após a impregnação.

A cera de abelha também pode ser usada desde que se utilize lubrificante do torno e profundidade de corte de 0,1 mm a cada passo. Deste modo apresenta resultados satisfatórios.

A impregnação com cera de carnaúba apresentou resultados insatisfatórios, mesmo aditivando-se com cera de abelha. As peças racham de fora para dentro no processo de solidificação da cera, ficando completamente destruídas. Isto provavelmente foi causado pela contração desta cera ao solidificar-se, aliado à sua baixa ductilidade na fase sólida.

Já os filetes das roscas das peças impregnadas com parafina ficaram completamente destruídos durante o processo de usinagem, mostrando a baixa qualidade deste material como impregnante.

Para os corpos-de-prova cônicos utilizou-se como impregnantes o PVA, o PEG, a cera de abelha e uma mistura de parafina (95%) e ácido oleico (5%).

A tabela 4.3 mostra os resultados obtidos com a usinagem destes corpos-de-prova.

A eficiência do processo de impregnação foi testada para o caso específico da parafina através de espectroscopia Raman. De acordo com a figura 4.6, os resultados da espectroscopia Raman demonstram que as peças cônicas de alumina impregnadas com parafina, apresentam este material distribuído por toda a extensão radial do corpo-de-prova. Disto pode-se concluir que a quebra de filetes durante a usinagem

Tabela 4.3: *Profundidade de penetração da ferramenta de corte, em mm, antes de quebrar o filete das roscas de 7 fios por polegada em corpo de prova com formato de cone truncado.*

IMPREGNANTE	PVA 10%	PEG 400	CERA DE ABELHA	PARAFINA 140 (95%) + ÁCIDO OLEICO (5%)
PROF. DE CORTE INICIAL 1,0 mm	1,6	2,5	-*	-*
PROF. DE CORTE INICIAL 0,2 mm	1,6	2,0	0,8	0,9

\* Não resistiram ao teste.

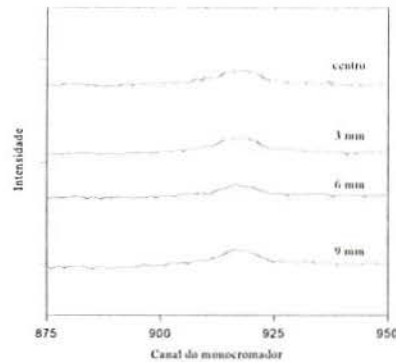


Figura 4.6: *Modo Raman-ativo da parafina em corpo-de-prova de alumina impregnado com parafina. Acima de cada curva está a distância radial correspondente ao ponto na amostra em que o espectro foi adquirido.*

das roscas não se deve à má impregnação. Nem todos os materiais aqui citados suportam uma profundidade de penetração inicial de 1 mm. Nas experiências com peças cilíndricas, quando a profundidade de penetração inicial era 0,2 mm, obteve-se bons resultados mesmo com materiais que não resistiram quando o formato era cônico. Isto demonstra a dependência extrema da qualidade dos resultados com os parâmetros de usinagem, e especialmente, com a profundidade de penetração da ferramenta de corte.

Apesar da severidade do teste os corpos-de-prova impregnados com PEG tiveram suas roscas intactas até o final do cone quando a profundidade de penetração inicial da ferramenta foi de 0,2 mm e quase totalmente intactas quando a penetração inicial foi de 1mm.

A figura 4.7 mostra corpos-de-prova cônicos usinados. Todos foram impregnados com PEG, a não ser o primeiro da esquerda que foi impregnado com PVA.

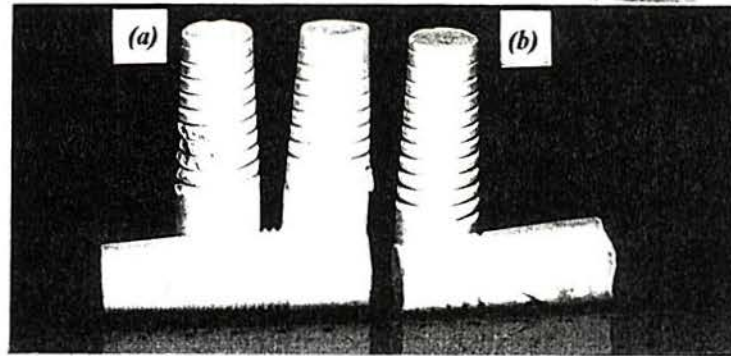


Figura 4.7: *Corpos-de-prova cônicos impregnados com (a) PVA e (b) PEG.*

Com PVA os resultados não foram tão bons, mas mesmo assim pode-se utilizar este material desde que se usine com cuidado.

Após a usinagem, a queima de ambos os tipos de corpos-de-prova (cilíndrico e cônico) foi realizada a  $1000^{\circ}\text{C}$  em rampa lenta (em torno de 24h) para que as peças não apresentassem rachaduras. Em seguida, a sinterização foi realizada a  $1600^{\circ}\text{C}$ , seguindo o procedimento usual para corpos-de-prova cerâmicos preparados por colagem de barbotina, obtendo-se uma densidade final de aproximadamente  $3,94\text{g}/\text{cm}^3$ .

É importante notar que não houve desenvolvimento de microtrincas após a queima das peças, mesmo nas regiões mais severamente usinadas, o que demonstra que a impregnação aqui proposta é um processo viável na prática, e também reduz as tensões do processo de usinagem.

Já os corpos-de-prova com formato de cone truncado com ranhuras, tiveram suas roscas destruídas logo no início da usinagem, mas os filetes rompidos mostraram que a maneira como romperam não foi uniforme, isto é, romperam inicialmente na saída da rosca para a ranhura; na entrada da ranhura para a rosca demorou mais a romper o filete. A penetração alcançada antes do rompimento do filete nas peças impregnadas com PEG foi de 1,5 mm aproximadamente.

A tabela 4.4 mostra alguns dos resultados obtidos com a usinagem de corpos-de-prova com formato de cone truncado com ranhuras.

A figura 4.8 mostra um corpo-de-prova pré-sinterizado a  $500^{\circ}\text{C}$  e outros impregnados com PEG e usinados. Fica claro nesta figura que rompe a saída do



Tabela 4.4: Testes realizados em corpos de prova com formato de cone truncado com ranhuras. A tabela mostra a profundidade máxima de penetração da ferramenta de corte, sem ruptura, em mm (ambos com lubrificante).

IMPREGNANTE	PVA 10%	PEG 400
PROF. DE CORTE INICIAL 0,2 mm	0,5	1,5

filete, coincidindo com o movimento anti-horário do torno.

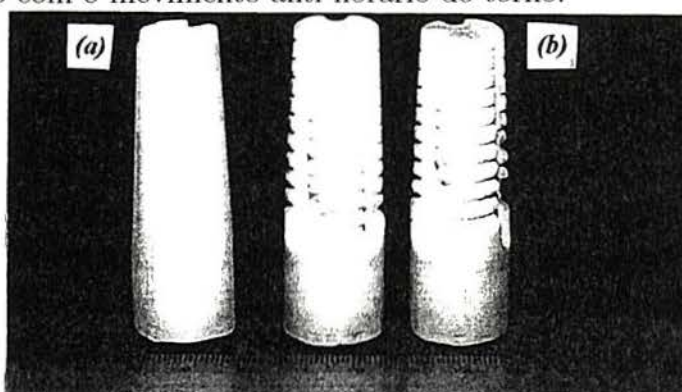


Figura 4.8: Corpos-de-prova cônicos com ranhuras. (a) Somente pré-sinterizado e (b) impregnados com PEG e usinados.

Observamos que temperaturas muito acima de 500°C para a pré-sinterização, deixam as peças quebradiças e difíceis de serem usinadas, sendo que a impregnação também é menor, uma vez que a porosidade da peça diminui. A temperatura de pré-sinterização mostrou ser um fator muito importante no processo de usinagem a verde. Esta temperatura determina não só a resistência mecânica das peças cerâmicas, como também, a taxa de impregnação. Quanto maior a temperatura, maior a resistência mecânica do corpo a verde, entretanto, quanto mais alta for a temperatura de pré-sinterização, menor a quantidade e tamanho de poros que a peça terá, e conseqüentemente, menor a impregnação. Além disso, ela será muito frágil e difícil de ser usinada.

A temperatura ideal de pré-sinterização foi determinada através de vários testes, usando o critério de usinabilidade aqui determinado. Porém, como uma avaliação preliminar, mais rápida, foram feitos testes com micro-indentação, para verificar a extensão das rachaduras, usando um aparelho Shimadzu Tipo M. Foram feitas



indentações a 1000, 900, 800, 650 e 500°C, em corpos-de-prova com e sem impregnação com cera de abelha. Os resultados indicaram que a uma temperatura em torno de 500°C aparentemente não ocorriam trincas em corpos-de-prova impregnados, o que não acontecia com as outras temperaturas e em corpos sem impregnação. Porém, mais experimentos necessitam ser realizados a fim de otimizar este valor.

Com temperaturas inferiores o corpo-de-prova ficava muito frágil e os aditivos da colagem não haviam sido totalmente removidos. Em temperaturas maiores havia menor quantidade de poros, fazendo com que o material impregnante não alcançasse o centro da peça, além do corpo estar sujeito a uma maior propagação de trincas.

Estes experimentos com usinagem a verde tem, acima de tudo, um caráter exploratório que nos dá a direção onde devem se concentrar os estudos futuros. Outros trabalhos de usinagem são descritos com uma etapa associada à prensagem a seco, na seção seguinte. Porém, pode-se ver que o tipo de ensaio aqui proposto é bastante útil, inclusive com resultados quantitativos, e a impregnação com PEG é uma excelente ajuda para melhorar a usinabilidade a verde.

### 4.3 PRENSAGEM A SECO

Foram prensados dois tipos de guia-fios, que aparecem nas figuras 4.9a e 4.9b e foram sinterizados a 1560°C e a 1600°C. As peças produzidas com alumina CS400, com tamanho de grão  $\leq 1 \mu\text{m}$ , tiveram a densidade final a 1560°C em torno de 3,79 g/cm<sup>3</sup>. A densidade das peças sinterizadas a 1600°C variou de 3,82 até 3,88 g/cm<sup>3</sup>, dependendo da pressão aplicada. Para as peças de alumina A16SG porém, obtivemos melhores densidades (pó reaproveitado). Estas peças após sinterização a 1600°C ficaram com a densidade final em torno 3,94 g/cm<sup>3</sup>, pois o tamanho de grão da alumina A16SG é menor. O encolhimento para uma pressão média de 100MPa (1000 kgf/cm<sup>2</sup>) foi de 14% em média.

É interessante notar que a peça (a) foi relativamente fácil de fazer, com bom acabamento, ao passo que algumas tentativas de moldá-la por colagem foram

frustradas, com um grande número de perdas. Tem-se conseguido bons resultados também prensando blocos maciços de alumina e usinando-os após a prensagem. Aparentemente não têm aparecido trincas e o acabamento superficial é muito bom, como mostra a figura 4.9c.

As matrizes utilizadas têm as superfícies de contato polidas para que o material prensado não fique aderido à parede. Foi utilizado como desmoldante grafite em pó. A figura 4.10 mostra as matrizes utilizadas.

A figura 4.11 mostra detalhe da prensa hidráulica utilizada na confecção de peças prensadas. Como se vê, é um equipamento relativamente simples e de fácil manuseio.

Na figura 4.12a podemos ver o guia-fio redondo prensado já com o formato final. No momento da desmoldagem a peça rompe onde a parede é mais fina. Por isso a peça foi prensada inteira e depois usinada, como mostra a figura 4.12b. Este é um exemplo de peça que não pode ser confeccionada unicamente por prensagem, a não ser que se use um sistema matriz/prensa muito mais sofisticado. Com a aplicação destes dois métodos em conjunto, pode-se obter peças com boa precisão dimensional e com ótimo acabamento.

A figura 4.12c mostra o resultado do mesmo processo de prensagem já descrito, só que utilizando o pó preparado por moagem e peneiramento de restos de peças feitas por colagem. Colocaram-se as rebarbas, peças quebradas verdes e canais de

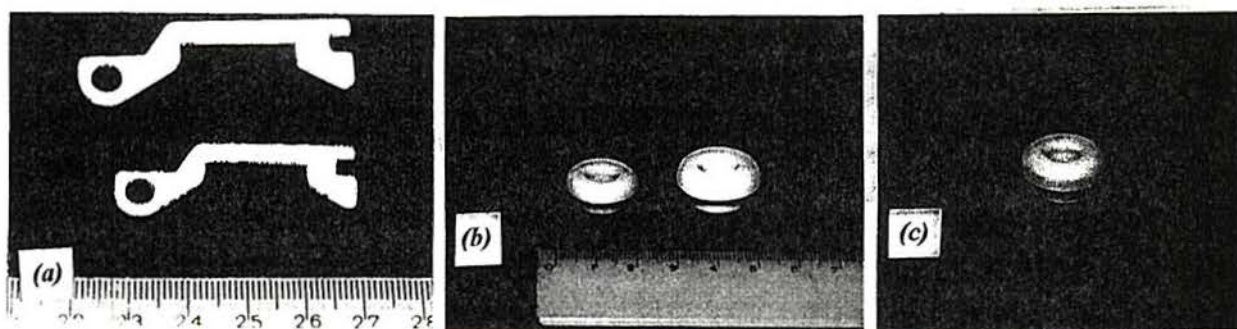


Figura 4.9: Peças prensadas e peças prensadas e usinadas. (a) guia-fio prensado verde e sinterizado. (b) guia-fio prensado e usinado a verde e sinterizado. (c) guia-fio totalmente usinado após a prensagem de um cilindro maciço (sinterizado).



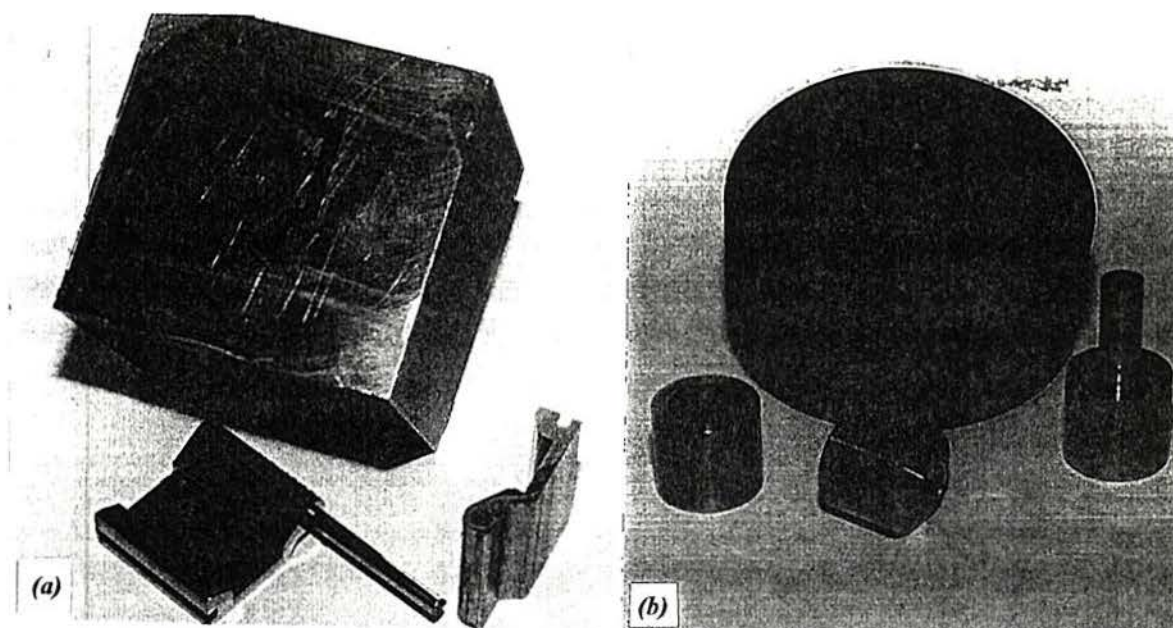


Figura 4.10: Matrizes para prensagem. (a) guia-fio achatado e (b) guia-fio redondo.

vazamento da barbotina em moinho de bolas de alumina e deixou-se moer por aproximadamente 1 hora e após foi peneirado, resultando granulados com diferentes tamanhos. Foi possível prensar com todos eles, desde que se use a máxima pressão de compactação. Deve-se apenas observar que o pó esteja um pouco úmido (3% a 5%) no momento da prensagem para que as peças não quebrem na usinagem. Com taxas muito baixas de umidade as peças ficam muito frágeis, por outro lado excesso de umidade causa engripamento dos pistões da matriz.

Um dos problemas encontrados foi, como já se esperava, a necessidade de simetria das peças. Também tomou-se o cuidado para que não houvesse muita diferença entre a altura e a largura. Só assim se consegue um boa uniformidade de pressão.

Outro problema que foi encontrado neste método foi o da não uniformidade do pó dentro da matriz para o guia-fio achatado, que possui pequena espessura. Este problema foi resolvido distribuindo-se uniformemente o pó e pressionando-se levemente, aliviando-se a pressão e pressionando-se novamente como mostra a figura 3.4. Outra maneira de distribuir-se o pó uniformemente na matriz, como já foi dito no Capítulo 3, é deixar o pistão inferior numa altura pré-determinada e colocar o pó em excesso na cavidade da matriz, retirando este excesso em seguida, como mostra a figura 2.5 e por fim, baixando o pistão inferior para proceder a prensagem. Uma desvantagem deste método



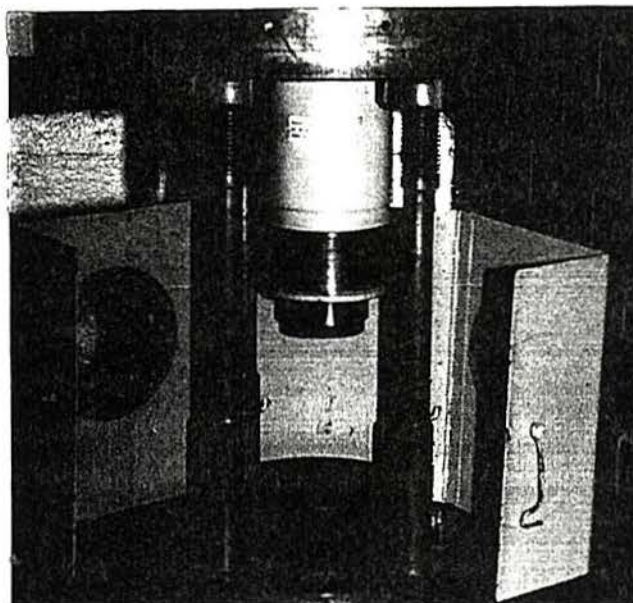


Figura 4.11: Detalhe da prensa onde foram realizados os experimentos de prensagem.

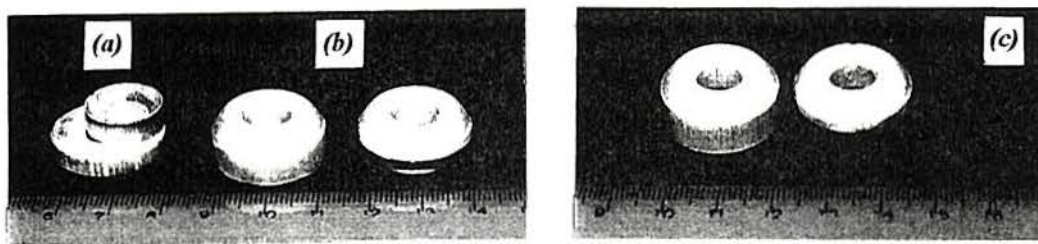


Figura 4.12: Guia-fio redondo. (a) prensado, (b) prensado e usinado e (c) prensado e usinado com material reaproveitado.

é o desgaste da matriz. Com o tempo ela necessita de polimento porque a alumina é bastante abrasiva.

Uma vantagem deste método, além da rapidez, é que normalmente as peças prensadas não necessitam de muito acabamento posterior.

## 4.4 MOLDAGEM POR INJEÇÃO

Como peça modelo injetou-se o guia-fio redondo com furo passante da figura 3.1 obtendo-se excelentes resultados e sem o surgimento de bolhas internas. A quantidade de ligante onde a deformação foi mínima para alumina A16SG foi de 14% em peso. Com menos ligante a mistura se torna pastosa e difícil de injetar. A temperatura empregada na injetora foi de 93°C e a pressão foi muito baixa, em torno de 0,14 MPa (1,4 kg/cm<sup>2</sup>).

Injetou-se também a sapata tensora utilizando-se um molde de gesso. Deste modo obtemos peças com outro formato e espessura para melhor comparar o desempenho do método.

Observou-se que as peças injetadas aderiam um pouco à matriz. Este problema foi resolvido pincelando-se a matriz com um estearato metálico.

Os guia-fios apresentam menores deformações na extração do ligante quanto menor a quantidade de ligante na mistura. Quando a quantidade de ligante for muito grande, as peças apresentam um rechupe nas paredes retas e espessas. Se não estiverem cobertas com um pó no momento do *debinding*, elas apresentam rachaduras.

Por outro lado, verificamos que uma baixa quantidade de ligante deixa a mistura pastosa e difícil de injetar, com alta probabilidade de formação de bolhas.

Os testes preliminares foram realizados na matriz mostrada na figura 4.13a. Estes testes permitiram determinar a melhor composição da mistura para injeção. Posteriormente, adaptou-se a matriz da prensagem a seco para se injetar um guia-fio, como mostra a figura 4.13b. O objetivo com a injeção desta peça foi de comparar com os demais métodos.

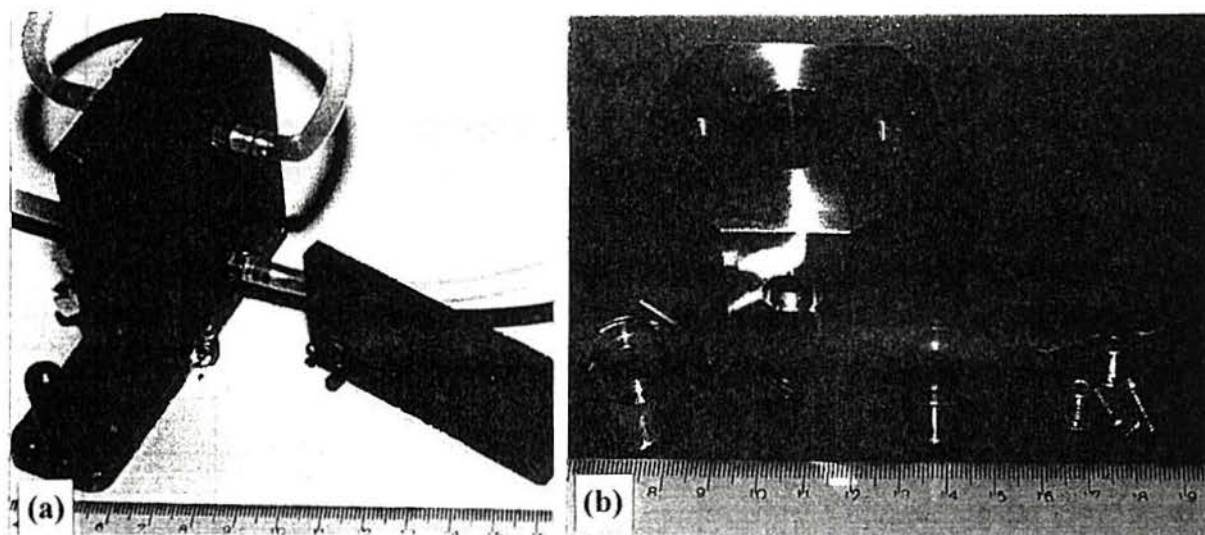


Figura 4.13: Matrizes para injeção. (a) Corpo de prova retangular e (b) guia-fio redondo.

A figura 4.14 mostra a injetora Peltsman utilizada neste trabalho, cujo desenho esquemático encontra-se no Capítulo 2.



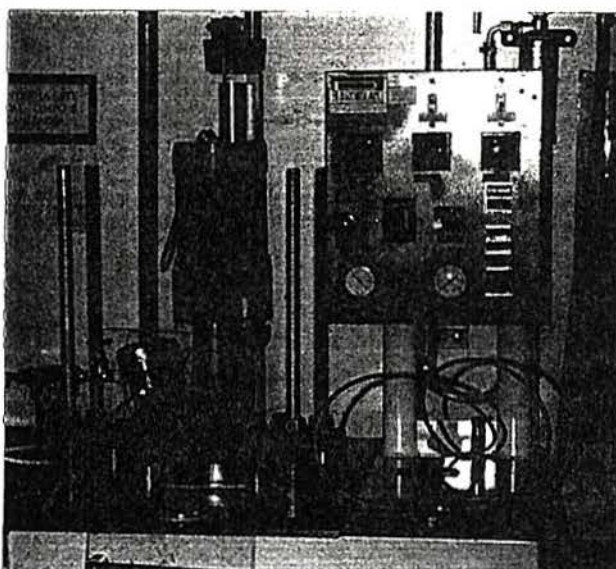


Figura 4.14: *Injetora que utiliza baixa pressão.*

A figura 4.15 mostra três peças injetadas, a primeira com 15% de ligante, a segunda e a terceira com 14% de ligante, queimadas em leito de alumina a 400°C e sinterizadas a 1600°C. Experimentos realizados, bem como resultados da análise termogravimétrica, demonstram que praticamente não há encolhimento e também não há liberação de aditivos entre 400°C e 1000°C. A densidade final das peças queimadas com 15% e 14% de ligante são respectivamente 3,81 e 3,83 g/cm<sup>3</sup>. Nota-se que há melhor densificação quando a quantidade de ligante é menor. O canto vivo inferior desta peça foi melhor reproduzido neste método quando em comparação com os anteriores.

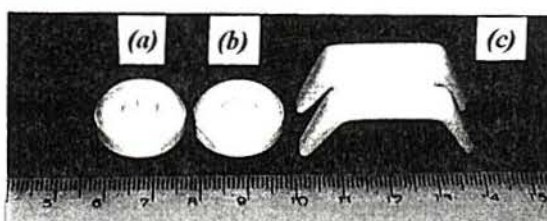


Figura 4.15: *Guia-fios injetados e sinterizados a 1600°C. (a) Com 15% de ligante, (b) com 14% de ligante e (c) sapata tensora com 14% de ligante.*

Após a sinterização a 1600°C os guia-fios que estavam aparentemente perfeitos, apresentaram rachaduras na região do rechupe interno (parte mais espessa) tanto para peças com 15% de ligante como para 14% de ligante. Apareceram pequenas rachaduras longitudinais nesta região, o que mostra que deve ter havido contração diferenciada na sinterização, da região externa da peça para a região interna (furo), provavelmente causada pelo *debinding* não uniforme. Como há menos pó de alumina envolvendo



a região interna da peça do que na região externa, possivelmente ocorre uma migração de partículas para a região externa no momento da retirada do ligante, deixando a região do furo com uma porosidade maior, o que explicaria a formação das rachaduras longitudinais. Com o objetivo de melhor avaliar este problema, foi injetada a sapata tensora, que não possui furos, e possui paredes de menor espessura. Após a sinterização a 1600°C, a sapata tensora ficou perfeita, sem rachaduras e com densidade final em torno de 3,83 g/cm<sup>3</sup>, o que evidencia a viabilidade do método. Para menores deformações, a quantidade de ligante ideal deveria ficar em torno de 10 a 12%, de modo que não ocorressem defeitos por excesso de ligante. A retração linear observada ficou em torno de 14 a 15%.

Como em usinagem a verde, na moldagem por injeção ainda há muito para ser feito. O trabalho realizado até aqui nos dá uma orientação sobre que caminho seguir em pesquisas futuras, como otimização da quantidade de ligante, *debinding*, etc.

Um importante resultado obtido neste trabalho, foi o interesse demonstrado pela empresa **Johannes LTDA** em aplicar o conhecimento gerado para a fabricação industrial de guia-fios, principalmente por colagem e prensagem, sendo que o primeiro processo já está em fase de implantação. Existe também, o interesse na aplicação, em futuro próximo, da moldagem por injeção a baixa pressão e da usinagem a verde para a produção de peças com perfis complexos, em grande quantidade, e produção de peças de grande tamanho, respectivamente.

## Capítulo 5

# CONCLUSÕES

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

O processo de colagem barbotina com alumina A16SG é um processo simples, mas que exige grande habilidade manual. É viável economicamente quando a produção de peças não ocorre em grandes quantidades. Este processo tem a vantagem de permitir a confecção de peças com formatos complexos e alta densidade final, porém detalhes envolvendo pequenas espessuras e tolerâncias estreitas não são possíveis, a não ser através da posterior usinagem a verde. Peças confeccionadas por colagem podem ser usinadas a verde em torno comum, com alguns cuidados especiais e também permitem polimento após sinterização.

Deve-se tomar o cuidado para que as peças tenham pequenas variações na espessura de parede, para evitar a formação de vazios, uma vez que estes vazios provocam a ruptura das peças.

Peças com grandes dimensões são difíceis de conformar por colagem e mais difíceis ainda de sinterizar sem que ocorram rachaduras, especialmente para a A16SG. Verificou-se que espessuras acima de 5 mm são críticas para esta alumina. Entretanto

peças pequenas como guia-fios, podem, na sua maioria, ser confeccionadas por colagem com excelentes resultados.

A usinagem a verde de cerâmicas avançadas constitui campo ainda pouco explorado devido à fragilidade do material nestas condições. A impregnação de corpos-de-prova de alumina pré-sinterizados com diferentes ligantes, revelou-se bastante eficaz para viabilizar o emprego da usinagem a verde na fabricação de peças com formas complexas.

O ensaio de usinabilidade baseado no critério de máxima penetração possível da ferramenta, no torneamento de uma rosca, sem haver quebra de filete, em corpos-de-prova cilíndricos, revelou-se um bom critério para avaliação da usinabilidade. Porém, o uso de corpos-de-prova com formato de cone truncado, mostrou-se muito mais prático, sendo bastante adequados para a avaliação quantitativa da usinabilidade, constituindo-se em um método rápido, simples e acessível.

A severidade do teste destacou o PEG dentre os materiais testados, como o mais adequado para a impregnação dos corpos-de-prova e conseqüente melhora no processo de usinagem.

Os corpos-de-prova com formato de cone truncado com ranhuras longitudinais mostraram que o corte interrompido em cerâmicas torna este ensaio bastante severo. Mesmo utilizando-se PEG como agente impregnante, as roscas não resistiram intactas até o final da usinagem, demonstrando a severidade do teste de usinabilidade adotado. Conclui-se que pode-se utilizar dois métodos dos testados para avaliar a usinabilidade. O cilindro não é prático e é muito demorado. Mas, mais estudos devem ser feitos para normatizar o ensaio, especificando os vários parâmetros envolvidos, como tamanho de corpo-de-prova, profundidade inicial de penetração da ferramenta, tipo de ferramenta, velocidade de corte, ângulo de corte, etc.

O método de usinagem a verde é adequado para a confecção de peças complexas, em pequena escala e numa escala um pouco maior usando-se equipamentos automatizados. Ele pode ser utilizado para complementar em outros métodos, quando as



peças possuem detalhes muito complexos e não podem ser confeccionadas totalmente por nenhum dos métodos sozinhos.

O processo de prensagem é rápido e eficiente, mas que tem algumas limitações quanto à complexidade de forma, porém não apresenta maiores dificuldades quando as peças são simétricas. Também permite a usinagem a verde, como já foi mencionado, diminuindo desta forma algumas das suas limitações quanto à forma das peças.

O método de moldagem por injeção a baixa pressão é o processo onde se consegue boa complexidade de forma e peças com riqueza de detalhes. Mais estudos devem ser realizados para comprovar se este é o processo onde se consegue a melhor complexidade. Os resultados indicam que sim. A produção é viável em grandes quantidades, e uma vez dominado o processo de retirada do ligante, é um processo relativamente descomplicado.

Analogamente a Kriegesmann 1992, podemos agora fazer um resumo geral das características dos métodos aqui estudados, através da tabela 5.1.

*Tabela 5.1. Avaliação comparativa entre os diferentes métodos de conformação analisados neste trabalho.*

	Complexidade de forma	Acabamento superficial	Número de peças	Custo com ferramental
Prensagem biaxial	4	2	1	3
Moldagem por injeção a baixa pressão	1	1	2	4
Colagem de barbotina	3	4	3	1
Usinagem a verde	2	3	4	2

*Aqui 1 corresponde ao maior, melhor ou máximo e 4 corresponde ao menor, pior ou mínimo.*

Os índices propostos por Kriegesmann estão de acordo com a avaliação dos resultados obtidos neste trabalho. Os valores adotados para a usinagem a verde de-

pendem do processo em que foram moldados. Os resultados da tabela 5.1 são comparados à colagem de barbotina porque os corpos-de-prova foram confeccionados por este método, mas podem ser comparados também com a prensagem.

Finalmente, o presente trabalho serviu como balizante para estudos de maior profundidade, em nosso Laboratório, basicamente em duas áreas: usinagem a verde e moldagem por injeção, ambas muito importantes para o futuro da conformação de cerâmicas avançadas. Na usinagem a verde pretende-se otimizar o ensaio e padronizá-lo, inclusive definindo os parâmetros de corte. Pretende-se otimizar também, o impregnante e a temperatura de pré-sinterização. Pretende-se também, testar novos materiais impregnantes e variar a temperatura de pré-sinterização para melhorar o ensaio.

Na moldagem por injeção, pretende-se otimizar a formulação para a alumina A16SG, o procedimento de mistura e também, o procedimento de retirada do ligante.

# Capítulo 6

## APÊNDICE

### A1 - CARACTERÍSTICAS DE ALGUNS MATERIAIS

As figuras 6.1 e 6.2 apresentam os perfis de difração de raios X das aluminas A-16SG e APC-3017SG da Alcoa:

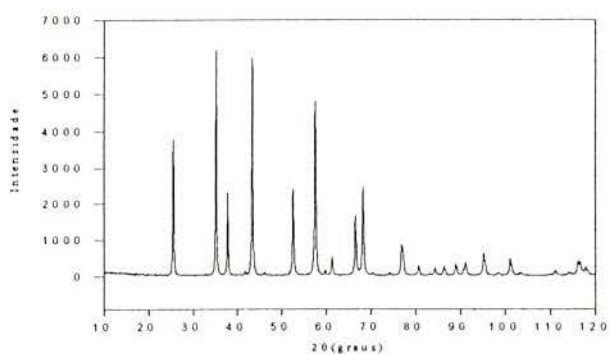


Figura 6.1: *Difração de raios X da alumina A-16SG.*

A Tabela 6.1 mostra as posições e intensidades relativas dos picos de difração de raios X da alumina A-16SG<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Dados de acordo com JCPDS - PDF 10-173.



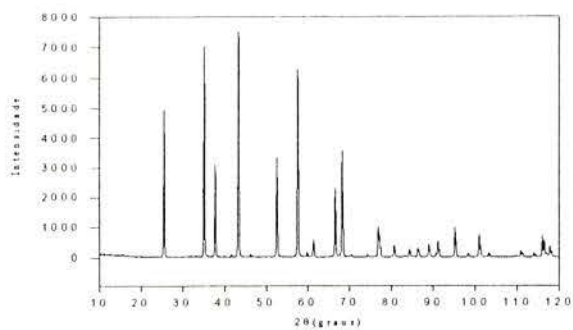


Figura 6.2: *Difração de raios X da alumina APC-3017SG.*

As figuras 6.3, 6.4 e 6.5 mostram a distribuição granulométrica das aluminas CS-400/MS da Martinswerk, APC-3017SG e A-16SG da Alcoa.

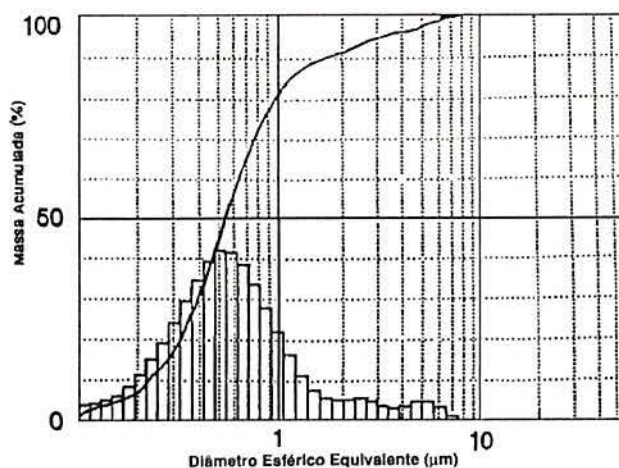


Figura 6.3: *Distribuição granulométrica da alumina CS-400/MS.*

A figura 6.6 apresenta a análise termogravimétrica de alumina A-16SG, parafina e ácido oleico.

As figuras 6.7, 6.8 e 6.9 mostram a análise por espectroscopia de infravermelho da parafina, ácido oleico e polietileno glicol.

A figura 6.10 apresenta o comportamento reológico de diferentes fluxos.

Tabela 6.1: *Posições e intensidades relativas dos picos de difração de raios X da alumina  $\alpha$ .*

hkl	OBSERVADO		LITERATURA	
	2 $\theta$ (graus)	Intensidade(u.r.)	2 $\theta$ (graus)	Intensidade(u.r.)
012	25,55	57	25,58	71
104	35,15	91	35,13	98
110	37,77	35	37,78	41
113	43,36	100	43,36	100
024	52,56	45	52,55	43
116	57,52	97	57,51	81
018	61,30	10	61,64	8
124	66,55	36	66,55	30
030	68,23	54	68,20	45
1.0.10	74,32	16	76,79	16

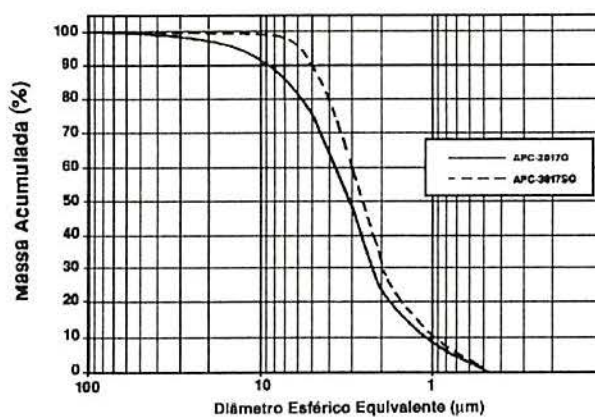


Figura 6.4: *Distribuição granulométrica da alumina APC-3017SG.*

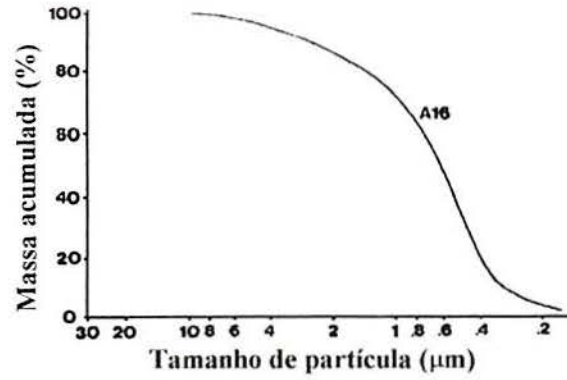


Figura 6.5: Distribuição granulométrica da alumina A-16SG.

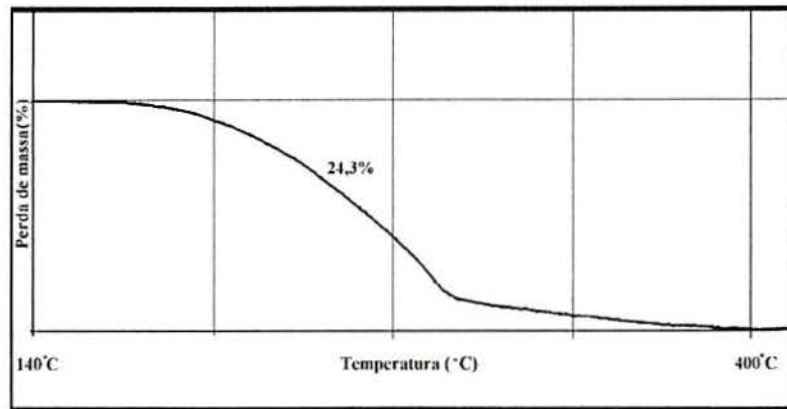


Figura 6.6: Análise termogravimétrica da mistura que foi injetada. A parafina começa a evaporar a 140°C e termina a 400°C.



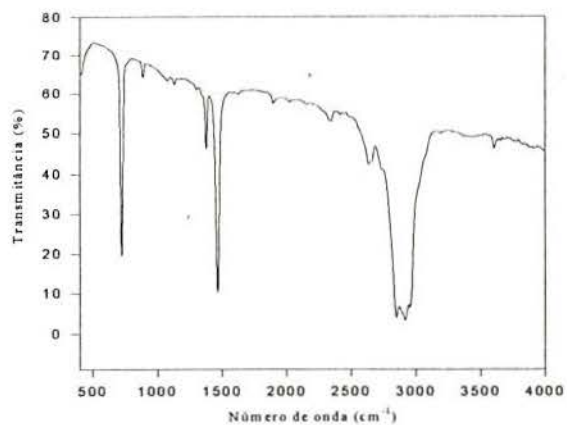


Figura 6.7: *Espectro de Infravermelho da parafina.*

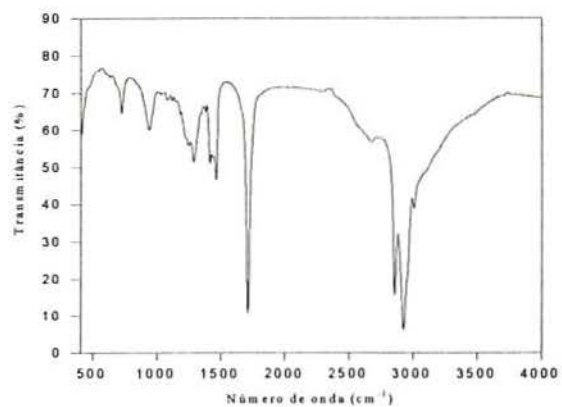


Figura 6.8: *Espectro de Infravermelho do ácido oleico.*

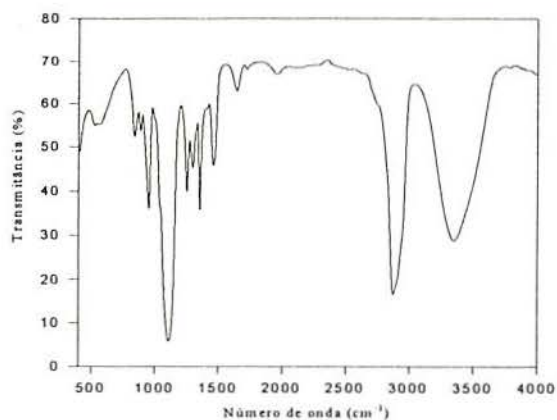


Figura 6.9: *Espectro de Infravermelho do PEG.*

## A2 - COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE DIFERENTES FLUIDOS

Os fluidos com comportamento newtoniano tem deformação constante ao longo do tempo quando é aplicada tensão. O mesmo não acontece com os fluidos pseudoplásticos e dilatantes.

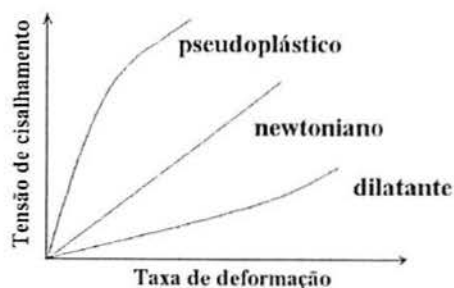


Figura 6.10: *Tensão de cisalhamento x Taxa de deformação.*

## Capítulo 7

# REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BAE,S.I.; BAIK,S. Sintering and grain growth of ultrapure alumina. J. of Mat. Sci., v.28, p. 4197-4204, 1993.

BOLZ,R.E.; TUVE,G.L. Handbook of Tables for Applied Engineering Science, 2nd Ed., CRC Press, Cleveland, 1973.

BOSCHI, A.O. Fabricação de cerâmicas avançadas. Inf. INT, v.20, n.41, p. 16-18, jan./abril1988.

BROWN,G.G. et al., Unit Operations, John Wiley & Sons, NY, 1950.

CASTANHO,S.R.H. de M.; PASCHOAL,J.O.A. Influência de impurezas e do tamanho de partículas na sinterabilidade e microestrutura da alumina. Cerâmica, v.34, n.222, p.105-110, jul./1988.

CHAN,T.Y.; LIN,S.T. Effects of stearic acid on the injection molding of alumina. J. Am. Cer. Soc., v.78,n.10, p. 2746-52, 1995.

CHARTIER,T.; FERRATO,M.; BAUMARD,J. Supercritical debinding of injection



molded ceramics. J. Am. Ceram. Soc., v.78, n.7, p. 1787-92, 1995.

CHOU, K.S.; LEE, L.J. Effect of dispersants on the rheological properties and slip casting of concentrated alumina slurry. J. Am. Ceram. Soc., v.72, n.9, p.1622-1627, 1989.

COBLE, R.L. Sintering crystalline solids I - Intermediate and final state diffusion models. J. of App. Physics, v.32, n.5, p. 787-792, may/1961.

COBLE, R.L. Sintering crystalline solids II - Experimental test of diffusion models in powder compacts. J. of App. Physics, v.32, n.5, p. 793-799, may/1961.

DAVIS, R.F.; PALMOUR III, H.; PORTER, R.L. Emergent Process Methods For High- Technology Ceramics. Material Science Research, v.17. Plenum Press, NY. 1984.

DIMILIA, R.A.; REED, J. Effects of humidity on the pressing characteristics of spray dried alumina. Advances in Ceramics - Forming of Ceramics, The Am. Ceram. Soc., Inc.. Columbus, Ohio, 1983, 13V, v.9.

DUAILIBI FILHO, J.; ROCHA, J.C. Cerâmica de alta alumina. Inf. INT, v.20, n.41, p. 19-23, jan./abril 1988.

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

GERMAN, R.M. Fundamentals of sintering. Engineered Materials Handbook. V.4, Ceramic and Glasses. ASM International, Ed. Samuel J. Schneider Jr., 1991.

GERMAN, R.M.; HENS, K.F.; LIN, S.T. Key issues in powder injection molding. Ceramic Bulletin, v.70, n.8, p. 1294 -1302, 1991.

HASEGAWA, Y.T. et al. Fundamentos do processamento de cerâmicas covalentes. Inf. INT, v.20, n.41, p. 28-40, jan./abril 1988.

HERRMANN, R. Slip casting in practice. Ceramic Monographs - Handbook of

Ceramics, Supplement to Interceram, v.38, n.4, 1984.

HIDBER, P.C.; GRAULE, T.J.; GAUCKLER, L.J. Competitive adsorption of citric acid and poly(vinyl alcohol) onto alumina and its influence on binder migration during drying. J. Am. Ceram. Soc., v.78, n.7, p.1775-80, 1995.

HLAVÁČ, J. The technology of Glass and Ceramics - An Introduction. Glass Science and Technology, v.4, Elsevier Scientific Publishing Company. NY. 1983.

JOHANSSON, R. Hot isostatic pressing - a new production method for tungsten carbides and high alloy steel. High Temperature - High Pressure, v.3, p.719-726, 1971.

JORDÃO, M.A.P. et al. Gesso: Sua influência sobre o comportamento do molde no processo de colagem. Cerâmica, v.35, n.237, p.135-144, out./1989.

KARUALOV, A. G.; KOZHINA, N.M. Porous thin-walled corundum products manufactured by pressure slip casting. Ogneupory, n.2, p.42-47, feb./1978.

KAMENETSKII, A.B. Making complex products by slip casting using vibration and vacuum treatment. Ogneupory, n.6, p.10-15, jun./1973.

KAINARSKII, I.S.; KARAULOV, A.G.; KALITA, G.E. Gypsum mold for casting refractory ceramics. Ogneupory, n.9, p.40-45, sept./1975.

KESKI, J.R.; CUTLER, I.B. Effects of manganese oxide on sintering of alumina. J. of the Am. Ceram. Soc., v.48, n.12, p.653-654, dec./1965.

KINGERY, W.D. Introduction to Ceramics. John Wiley & Sons, Inc.. USA. 1960.

KRIEGESMANN, J. Principles of processing for technical ceramics - part 2. cfi/Ber. DKG, v.69, n.3, p. 96-101, 1992.

KUNRATH NETO, A.O. Estudo de Sinterização de Cerâmicas em Altas Pressões, Dissertação de mestrado - PPGEMM, ago/1990.

LARSON,D. Green machining. Engineered Materials Handbook. V.4, Ceramic and Glasses. ASM International, Ed. Samuel J. Schneider Jr., p.181-185, 1991.

MANGELS, J.A. The fabrication ceramic components by low pressure injection molding. Ceramic Engineering and Science Proceedings, p.529-537, sept./oct.1982.

MANGELS, J.A.; TRELA,W. Ceramic components by injection molding. Advances in Ceramics - Forming of Ceramics, The Am. Ceram. Soc., Inc.. Columbus, Ohio,1983, 13V, v.9, p. 220-223.

MARSEL, C.J. Waxes- types, production, properties, uses. Chemical Industries, v.67, n.563, p. 563-573, oct./1950.

MATTOS,U. et al. Influência dos parâmetros de processo no comportamento reológico e propriedades físicas de corpos de alumina obtidos por colagem. Anais do 36º Congresso Brasileiro de Cerâmica. Caxambú, MG. 1992, 2V, v.2, p. 816-823.

MIYAMOTO,K. et al. Low pressure injection molding and HIP sintering of  $Al_2O_3$  of high purity. J. of Japan Soc. of Powder and Powder Met., v.38, n.6, p.782-785, 1991.

MOCELLIN,A.; KINGERY, W.D. Microstructural changes during heat treatment of sintered  $Al_2O_3$ . J. of the Am. Ceram. Soc., v.56, n.6, p.309-314, jun./1973.

MONTEIRO,R.; KUNESH,J.; KAISSER, W. Evolução microestrutural durante a prensagem isostática à quente de alumina-vidro. Cerâmica, v.35, n.236, p.121-123, sept./1989.

MUTSUDDY,C.B. Injection molding. Engineered Materials Handbook. V.4, Ceramic and Glasses. ASM International, Ed. Samuel J. Schneider Jr., p.173-180,1991.

MUTSUDDY,B.C. Injection molding research paves way to ceramic engine parts. Industrial Research & Development, p.76-79, 1983.

NIES,B. W.; LAMBE, C. M. Movement of water in plaster molds. Ceramic Bull.,



v.35, n.8, p. 319-324, 1956.

NIKUMBH,A.K. et al. Influence of pH on rheological properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> slips. J. of Materials Science, v.25, p.15-21, 1990.

NOGUEIRA,R.E.F.Q.; EDIRISHINGHE, M.J.; GAWNE,D.T. Fabrication of engineering ceramics by injection moulding a suspension with optimum powder properties. Part I. J. of Mat. Sci., v.28, p. 4167-4174, 1993.

NORTON, F. H. Fine Ceramics. McGraw-Hill, USA, 1970.

NORTON, F. H. Elements of Ceramics. Addison-Wesley, London, 1952.

PANDOLFELLI, V.C.; BALDO, J.B.; CASARINI, J.R. Influência dos aditivos na obtenção de aluminas com alta densidade a verde. Cerâmica, v.27, n.142, p. 403-410, out./1981.

PHELPS, G. W. Slip casting. Ceramic Monographs - Handbook of Ceramics. Verlag Schmid GmbH, Freiburg,1982.

PHELPS, G. W. Defloculantes e floculantes. Cerâmica,v.18, n.72, p.408-415.1972.

PHELPS, G. W. Medidas das propriedades de barbotinas para colagem. Cerâmica,v. 18, n.72, p.400-407.1972.

PHELPS, G. W. Influência da granulometria nas propriedades reológicas e de colagem. Cerâmica,v. 18, n.72, p.417-437.1972.

PELTSMAN,I.; PELTSMAN,M. Improvements in machinery for hot-molding of ceramics under low pressure. Ceramic Engineering and Science Proceedings, p.865-868, nov./dec.1982.

PELTSMAN,I.; PELTSMAN,M. Low pressure moulding of ceramic materials. Inter - ceram, n.4, p.56. 1984.



PELTSMAN,I.; PELTSMAN,M. Low pressure injection moulding and mould design. MPR, p. 367-369, may 1986.

PERRY,R.H.; CHILTON,C.H. Manual de Engenharia Química, Ed. Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 1980.

PURQUERIO, B. de M.; FORTULAN,C.A.; WREGE, P.A.S. Injeção de cerâmica avançada para produção de componentes. Máquinas e Metais , n.342, p.74-83,1994.

REED,J.S. Drying. Engineered Materials Handbook. V.4, Ceramic and Glasses. ASM International, Ed. Samuel J. Schneider Jr., 1991.

ROCHA,J.C.; HÜBNER,H.W. Produção de alumina pura sinterizada. Parte I - Parâmetros microestruturais. Cerâmica, v.28, n.145, p.1-14, jan./1982.

ROCHA,J.C.; HÜBNER,H.W. Produção de alumina pura sinterizada. Parte II - Resistência mecânica. Cerâmica, v.28, n.153, p.365-314, set./1982.

ROSA,A.R. Efeito de altas pressões na compactação de pós nanométricos de alumínio Dissertação de mestrado - PPGEMM, dez./1995.

SAURE,F. Injection moulding. Ceramic Monograph - Handbook of Ceramics, 1994. Supplement to Interceram, v.33, n.4, 1984.

SCHILLING,C.H. Slip casting. Engineered Materials Handbook. v. 4 ,Ceramic and Glasses. ASM International, Ed. Samuel J. Schneider Jr., p. 153-160, 1991.

SHEPPARD,L.M. The challenges of ceramic machining. Am. Ceram. Soc. Bull., v.71, n.11, p.1590-1610, nov./1992.

SIMÕES, F. Comunicação privada ao Laboratório de Altas Pressões. Jul./1993.

SMITH,P.A.; HABER,R.A. Effect of particle packing on the filtration and rheology behavior of extended size distribution alumina suspensions.J. of the Am.Ceram. Soc., v.78, n.7, p.1737-44, 1995.

STROHAECKER, T.R.; NOBREGA, M.C.; ZEEMAN, A. Tenacidade à fratura de óxidos cerâmicos (ZnO). Cerâmica, v.35, n.239, p.165-168, dez./1989.

VAN VLACK, L.H. Propriedades dos Materiais Cerâmicos. Ed. Ed. Blücher Ltda - USP, São Paulo, 1973.

VAN VLACK, L.H. Princípios de Ciência dos Materiais. Ed. Ed. Blücher Ltda, São Paulo, 1970.

VEIGA, M.M. et al. Estudo do mercado brasileiro de cerâmicas avançadas. Cerâmica, n.239, v.35, p.11A-19A, dez./ 1989.

VIECELLI, A. Moldagem de Cerâmica Avançada por Compressão Isostática a Frio Sobre Matriz Metálica. Especialização, UCS, 1993.

WANG, F.F.Y. Treatise on Materials Science and Technology. Ceramic Fabrication Processes, v.9. Academic Press, Inc., Orlando, Flórida. 1976.

WHITESIDE, E. L. Quality control in the plaster mold shop. Ceramic Bull., v.45, n.11, p. 1022 -1026, 1966.

WHITMAN, W.D.; CUMBERS, D.I.; WU, X.K. Humidity sensitivity of dry-press binders. The Am. Ceram. Soc. Bull., v.74, n.8, p.76-79, aug./1995.

WU, X.L.K.; McANANY, W.J. Acrylic binder for green machining. Ceramic Bulletin, v.74, n.5, p.61-64, may/1995.

ZANOTTO, E.D.; PANDOLFELLI, V.C. Classificação de Materiais Cerâmicos. Cerâmica. V.255, p.16A, 1992.

ZANOTTO, E.D.; MIGLIORE Jr., A.N. Propriedades mecânicas dos materiais cerâmicos: uma introdução. Cerâmica, v.37, n.247 p. 7-16, 1991.

ZORZI, J.E. et al. Usinagem a verde como alternativa em conformação de cerâmicas de alta tecnologia. Anais da VI Feira de Tecnologia Cerâmica do C.M.G., I Seminário

de Tecnologia Cerâmica e I Exposição de Equipamentos e Insumos para a Indústria Cerâmica. Cocal do Sul - SC (2 disquetes), nov./1995.

ZORZI, J.E.; JORNADA, J.A.H. da. Critério de avaliação de usinagem a verde em cerâmicas de alta tecnologia. Anais do 40º Congresso Brasileiro de Cerâmica e 1º Congresso de Cerâmica do Mercosul. Criciúma - SC, jun./1996.