

CAMILA FERREIRA ESCOBAR

**DESENVOLVIMENTO DE NOVO LIGANTE PARA O PROCESSO DE
MOLDAGEM DE PÓS POR INJEÇÃO**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia dos Materiais, modalidade Acadêmica.

Orientador: Prof. Dr. Luis Alberto dos Santos

Porto Alegre

2013

AGRADECIMENTOS

A Deus por todas as oportunidades proporcionadas nesta jornada.

Aos meus pais e familiares pelo apoio, suporte e compreensão, pessoas muito especiais a quem dedico meu carinho e amor.

Ao Gilberto Cavalheiro Vieira, companheiro e amigo, sempre me ajudando e amparando em todos os momentos agradeço e dedico todo meu amor.

Ao Orientador Prof. Luis Alberto dos Santos pelos ensinamentos e confiança depositada no desenvolvimento deste trabalho.

Ao Gerson Ferreira, da Almatiss, pela doação da alumina A16-SG para o desenvolvimento do trabalho.

Aos amigos que estiveram ao meu lado proporcionando momentos alegres de descontração.

Aos colegas do Labiomat (Lab. de Biomateriais) pela ajuda e companheirismo desde que iniciei as atividades no laboratório.

Aos laboratórios LdSM ((Lab. de Design e Seleção de Materiais), Lapol (Lab. De Polímeros) e LdTM (Lab. de transformação Mecânica) e LACER (Lab. de Cerâmica) pela cooperação em análises realizadas neste trabalho.

Ao CNPq que proporcionou o amparo financeiro através da bolsa de mestrado e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, pela oportunidade em obter o título de Mestre.

RESUMO

O processo de moldagem por injeção (MPI) de pós é uma técnica de fabricação de peças metálicas, cerâmicas, compostos intermetálicos e compósitos a partir de um processo inicialmente e amplamente utilizado na manufatura de componentes plásticos. A adaptação do processo de moldagem por injeção para a obtenção de componentes e peças de outros materiais iniciou na década de 1970 e desde então muitos avanços foram obtidos. Entretanto devido à complexidade do processo MPI ainda há muitos pontos a serem explorados, como a escolha do ligante e sua influência nas etapas do processo.

Este trabalho efetuou o desenvolvimento de um novo ligante para o processo MPI baseada em poli (isopreno) (látex natural) como polímero primário, que é oriundo de fontes naturais renováveis. Os ligantes estudados são formados pela borracha natural e parafina, que são os polímeros que promoverão as propriedades mecânicas da peça injetada e fluidez necessária para a moldagem por injeção das peças, respectivamente. Estudou-se a proporção entre os componentes poliméricos do ligante e o método de mistura entre os componentes da mistura injetável nas propriedades de processamento, remoção do ligante e propriedades finais das peças sinterizadas, como densidade, retração e resistência mecânica. Quatro extrações térmicas com diferentes ciclos de aquecimento foram avaliadas com base nas propriedades térmicas dos componentes do ligante. Analisou-se misturas com 60 e 70% em volume de alumina (Almatis, A16-SG) e a influência do aumento da concentração de pó em todas as etapas do processo MPI. Os ligantes em mistura de 70% em vol. de alumina e contendo maior proporção de parafina apresentaram melhores propriedades de processamento, bom acabamento superficial, menos defeitos internos e, por consequência, melhor resistência mecânica. Defeitos oriundos da etapa de moldagem por injeção foram registrados em todas as amostras, e estes defeitos determinaram a resistência mecânica destas. Mesmo com a presença de defeitos a amostra A70 (L2:P3) M1 obteve resistência à flexão de 268 MPa, valor condizente com a literatura. O sistema ligante desenvolvido apresentou características adequadas para uso no processo MPI, sendo necessários estudos posteriores para diminuição de defeitos internos, oriundos do processo de injeção, para aumento das propriedades mecânicas dos materiais injetados.

Palavras-chave: Moldagem de pós por injeção (MPI), Ligante, Látex.

ABSTRACT

The powder injection molding process (PIM) is a technique of manufacturing ceramic, metal, intermetallic compounds, and composites parts. Initially it was used for manufacture of plastic parts. Adjust of injection molding process for manufacture of others materials starts in 1970s, and several advances were obtained ever since. Due to high complexity of PIM process, there are still many process points to be explored, as the choice of binder and it influences in the PIM steps.

This dissertation proposes the development of a new binder for the powder injection molding (PIM) process based on poly (isoprene) (natural latex) as the primary polymer that is derived from renewable natural sources. The binders investigated are formed by natural rubber (NR) and paraffin wax, which are the polymers that promote the mechanical properties of the molded part and fluidity necessary for injection molding parts, respectively. We studied the ratio between the polymeric components of the binder and the method of feedstock mixing in the processing properties, the binder removal and properties of sintered parts, such as density, shrinkage and mechanical strength. Four thermal extractions with different thermal heating cycles were tested based on the thermal properties of the components of the binder. Were examined feedstock with 60 and 70% by volume of alumina (Almatis A16-SG) and the influence of increased powder concentration in all process PIM steps. The feedstock with 70% by vol. alumina and containing a high ratio of paraffin had excellent processing properties, good surface finish, less internal defects and hence better mechanical strength. Defects from the injection molding step were recorded for all samples, and these defects have determined the mechanical strength. Even with the presence of defects, the sample A70 (L2:P3) M1 obtained flexural strength of 268 MPa, value consistent with the literature. So the binder system showed suitable characteristics for PIM process, further studies are needed to decrease internal defects arising from the injection process to increase the mechanical properties of parts.

Keywords: Powder injection molding (PIM), Ecobinder, Latex.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Etapas do processo MPI.....	1
Figura 2 - Monômeros de poliisopreno	8
Figura 3 - Cadeias poliméricas a) Não inter cruzadas e b) inter cruzadas.....	8
Figura 4 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (mev) com exemplos de partículas de formatos e tamanhos diferentes: a) esférica, b) esponjosas, c) pontiagudas (spiky), d e e) angulares, f) poligonal, g) cilíndrica e h) metal parcialmente ligado.....	11
Figura 5 - Configuração de mistura em relação à homogeneidade do sistema	11
Figura 6 - Situações que ocorrem na mistura pó-ligante. a) excesso de ligante, b) crítica e c) excesso de pó.....	14
Figura 7 - Curva da influência da fração crítica de pó (Φ) na densidade das peças injetadas..	15
Figura 8 - Forças cisalhantes	17
Figura 9 - Comportamento de um fluido submetido à aplicação de tensões cisalhantes	17
Figura 10 - Classificação reológica dos fluidos	18
Figura 11 - A) Gráfico taxa de cisalhamento versus tensão de cisalhamento e b) Taxa de cisalhamento versus viscosidade aparente.....	20
Figura 12 - Efeito da distribuição de partícula na viscosidade das suspensões.....	23
Figura 13 - Ciclo de moldagem por injeção em uma Injetora tipo pistão: a) Início da injeção (molde fechado, início de movimento do pistão), b) Dosagem e injeção da peça e c) ejeção da peça.....	25
Figura 14 - Ciclo de moldagem por injeção em uma Injetora tipo rosca: a) O material contido no cilindro é injetado, b) nesta fase, o parafuso começa a girar e retirar, medir um peso específico de material para a próxima injeção. O material injetado na etapa a agora está sendo resfriado no molde, c) a unidade de injeção move-se em direção contrária ao molde, d) abertura do molde contendo a peça resfriada e e) ejeção da peça, a unidade de injeção, então, avança em direção ao molde para iniciar um novo ciclo.....	26
Figura 15 - Curva da pressão interna no molde, sob condições ideais	28

Figura 16 - Mecanismos de transporte ocorridos no processo de sinterização	31
Figura 17 - Etapas do processo de sinterização: a) contato entre as partículas, b) formação de “pescoço” entre as partículas, c) a área de contato entre as partículas aumenta e os poros começam a ser suavizados e d) s poros são fechados e o material alcança a densidade próxima à sua densidade teórica	32
Figura 18 - Fluxograma da metodologia experimental	35
Figura 19 - Processo de mistura dos componentes.....	38
Figura 20 - Distribuição de tamanho de partícula da alumina A16-SG	42
Figura 21 - Formato das partículas da alumina A16-SG.....	43
Figura 22 - Espectros de absorção no infravermelho dos componentes e do ligante.....	43
Figura 23 - Curvas DSC dos componentes do ligante (P=Parafina, E=Ácido esteárico e L=Látex	46
Figura 24 - a) Curvas TGA dos componentes do ligante e b) Derivadas das curvas TGA.....	47
Figura 25 - a) Curvas TGA dos ligantes L7:P1, L3:P1 e L1:P1 e b) Derivada das curvas de TGA dos ligantes.....	48
Figura 26 - Amostras a) A56 (L7:P1) M ₁ , b) A56 (L6:P1) M ₁ , c) A56 (L5:P1) M ₁ e d) A56 (L4:P1) M ₁	50
Figura 27 - Taxas de aquecimento das extrações térmicas dos ligantes.....	52
Figura 28 - Superfície das amostras A45 injetadas e sinterizadas.....	53
Figura 29 - Superfície das amostras sinterizadas A56-M ₁ E A70-M ₂	54
Figura 30 - - Microestrutura da amostra A56 (L1:P2) M ₁	55
Figura 31 - Região de fratura das amostras a) A45 (L7:P1) , b) A45 (L6:P1), c) A45 (L5:P1) e d) A45 (L4:P1)	55
Figura 32 - Análise por EDS das inclusões 1, 2, 3 e 4 presentes na microestrutura das amostras da figura 31.....	56
Figura 33 -Região de fratura das amostras A45 e A56.....	58
Figura 34 - Superfície de fratura de uma amostra A45 L1P2 M ₁ após etapa de moldagem por injeção	59
Figura 35 - Densidade das amostras injetadas com diferentes teores de pó.....	62

Figura 36 - Densidade das amostras a45 sinterizadas	63
Figura 37 - Densidade das amostras A45 e A56 sinterizadas.....	64
Figura 38 - Retração volumétrica das amostras A45.....	65
Figura 39 - Retração linear das amostras A45.....	66
Figura 40 - Gráficos de retração volumétrica das amostras A45 E A56	68
Figura 41 - Gráficos de retração linear das amostras A45 e A56.....	69
Figura 42 - Amostra injetada (abaixo) e sinterizada (acima).	70
Figura 43 - Gráficos de resistência à flexão das amostras A45.....	71
Figura 44 - Resistência à flexão das amostras A45 e A56	73
Figura 45 - Reologia das misturas a) A56 (L1:P1) M ₁ e A56 (L1:P1) M ₂ , b) A56 (L2:P3) M ₁ , A56 (L2:P3) M ₂ e c) A56 (L1:P2) M ₁ e A56 (L1:P1) M ₂	77
Figura 46 - Gráfico tensão x taxa de cisalhamento.	80

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Ligantes estudados neste trabalho	35
Tabela 2 - Parâmetros de injeção utilizados nas amostras A45.....	40
Tabela 3 - Identificação dos espectros de infravermelho da figura 22	45
Tabela 4 - Parâmetros de injeção utilizados na moldagem por injeção.....	49
Tabela 5 - Teor dos elementos das inclusões 1, 2, 3 e 4 presentes na microestrutura das amostras da figura 31.....	56
Tabela 6 - Dimensão da camada externa formada.....	59

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Propriedades da alumina A16 - SG	34
Quadro 2 - Função de cada componente do ligante.....	34
Quadro 3 - Amostras estudadas	39
Quadro4 - Parametros de injeção utilizados na confecção das amostras da figura 26	49
Quadro 5 -Resultados obtidos pela literatura	74

LISTA DE SIGLAS

AE	Ácido Esteárico
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
ATR	Reflexão Total Atenuada
CM	Cera Microcristalina
DSC	Calorimetria Diferencial de Varredura
DTG	Diferencial Termogravimétrica
E1	Extração térmica do ligante 1
E2	Extração térmica do ligante 2
E3	Extração térmica do ligante 3
E4	Extração térmica do ligante 4
EDS	<i>Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy</i>
EVA	Acetato de Vinilo e Etileno
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
L	Látex
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MPI	Moldagem de Pós por Injeção
P	Parafina
PD	Peróxido de Dicumila
PE	Poli(etieno)
PMMA	Poli(metil metacrilato)
POM	Poli(oximetileno)
PP	Poli(propileno)
PS	Poli(estireno)
Tg	Temperatura de transição vítrea
TGA	Análise Termogravimétrica

LISTA DE SÍMBOLOS

Φ	Fração de pó
Φ_m	Fração crítica de pó
W_P	Massa do pó metálico
ρ_P	Densidade do pó metálico
ρ_l	Densidade do ligante
W_l	Massa do ligante
γ	Tensão de cisalhamento
τ_s	Tensão de cisalhamento
F	Força
A	Área
Pa	Pascal
$\dot{\gamma}$	Taxa de cisalhamento
cm	Centrímetros
s	Segundos
η	Viscosidade
η_a	Viscosidade aparente
K	Coefficiente de viscosidade ou índice de consistência viscosa
n	Índice do comportamento do fluxo
η_0	Viscosidade aparente do fluido
K'	Efeito de aglomerados
Pr	Pressão de recalque
ΔG_{mis}	Energia livre da mistura
ΔH_{mis}	Entalpia da mistura
T	Temperatura
ΔS_{mis}	Entropia da mistura
R	Constante universal dos gases
X_L	Fração molar do látex

X_p	Fração molar da parafina
M_1	Método de mistura 1
M_2	Método de mistura 2
P	Pressão
t	Tempo
μm	Micrometro
ν	Estiramento - <i>Stretching</i>
δ	Vibração tipo balanço – Scissoring
ρ'	Vibração de torção- <i>Rocking</i>
ω	Vibração tipo balanço fora do plano – <i>Wagging</i>

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO DA LITERATURA	3
2.1 PROCESSO DE MOLDAGEM DE PÓS POR INJEÇÃO (MPI)	3
2.2 LIGANTE (BINDER)	4
2.2.1 Látex	7
2.3 PARTÍCULAS INORGÂNICAS	10
2.4 MISTURA DOS COMPONENTES	13
2.5 REOLOGIA	16
2.5.1 Reologia de suspensões	20
2.6 MOLDAGEM POR INJEÇÃO	23
2.7 REMOÇÃO DO LIGANTE	28
2.8 SINTERIZAÇÃO	30
2.9 DEFEITOS	32
3 MATERIAIS E MÉTODOS	34
3.1 MATERIAIS.....	34
3.2 METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	35
3.2.1 Caracterização das matérias primas	36
3.2.2 Preparação das misturas	37
3.2.3 Moldagem por injeção	40
3.2.4 Extração do ligante e sinterização.....	40
3.2.5 Caracterização das amostras sinterizadas	41
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
4.1 MATÉRIAS PRIMAS	42
4.1.1 Alumina	42
4.1.2 Componentes do ligante.....	43
4.2 MOLDAGEM POR INJEÇÃO	48
4.3 EXTRAÇÃO DO LIGANTE	51
4.4 ACABAMENTO SUPERFICIAL.....	52

4.5 ANÁLISE MICROESTRUTURAL	55
4.6 DENSIDADE	61
4.7 RETRAÇÃO	64
4.8 RESISTÊNCIA MECÂNICA.....	70
4.9 REOLOGIA DAS MISTURAS	75
CONCLUSÕES.....	81
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	83
REFERÊNCIAS	84

1. INTRODUÇÃO

Moldagem de pós por injeção (MPI) é um processo de conformação que permite a produção em grande escala de peças com geometria complexa utilizadas em diversos segmentos industriais. MPI é uma tecnologia de fabricação os materiais que têm avançado consideravelmente nos últimos anos. Não era considerado um processo prático até o final da década de 1970, porém o desenvolvimento de melhorias nas máquinas injetoras possibilitou sua aplicação na fabricação de peças cerâmicas, metálicas e compostos intermetálicos. O processo MPI combina a concepção de flexibilidade da forma obtida pela moldagem por injeção de polímeros com as propriedades do material do pó (metálico, cerâmico, intermetálico ou compósitos). O grande sucesso desta tecnologia deve-se ao efeito combinado de uma série de vantagens, entre as quais se salientam: a elevada produção, a grande reprodutibilidade e precisão dimensional, a grande flexibilidade em termos de geometria e dimensões.

Atualmente, cerca de 330 empresas mundialmente utilizam o processo MPI. Mais de 70% destas empresas fabricam produtos metálicos. Cerca de 5% das empresas produzem materiais metálicos, cerâmicos e carbetos combinados. O quarto restante é na produção de produtos cerâmicos. Entre 2006 e 2007, o crescimento global de vendas de produtos obtidos pelo processo MPI estava próximo de 13% (GERMAN, 2008). O mercado de produtos cerâmicos de engenharia é crescente. A razão para esta tendência positiva pode ser vista através das propriedades únicas oferecidas por estes materiais. Materiais cerâmicos são escolhidos para aplicações em condições extremas, por exemplo, altas temperaturas, ambientes corrosivos, condições abrasivas ou que sofram carregamento constante em altas temperaturas. Além disso, materiais cerâmicos combinam excelentes propriedades mecânicas com baixa massa específica (MORITZ e LENK, 2009).

O processo MPI pode ser dividido em quatro etapas: mistura entre o ligante e o pó, moldagem por injeção da peça, extração do ligante e sinterização. As características do ligante escolhido e as propriedades do pó determinam as principais características do processo MPI. Atualmente são utilizados ligantes primários a base de polímeros oriundos do petróleo, um recurso natural não renovável. A borracha natural, diferentemente dos polímeros empregados como primários na composição dos ligantes, é obtido a partir da seiva leitosa (látex) da árvore *Hevea brasiliensis* (seringueira) e seu fornecimento depende, principalmente, do plantio desta árvore e de técnicas de extração do látex da seringueira. Além de não ser derivada do petróleo, a borracha natural possui propriedades interessantes comparado com outros

polímeros primários, como elasticidade e resistência ao desgaste, o que facilita o manuseio das peças injetadas.

Objetivo geral

O objetivo desta dissertação foi desenvolver um sistema ligante “*binder*”, para o processo de moldagem de pós por injeção (MPI), baseado em Poli (Isopreno) não reportado em literatura.

Objetivos específicos

Procurou-se atingir este objetivo através do estudo da (i) relação entre a concentração de parafina e látex, componentes principais do ligante, nas propriedades de processamento e finais, (ii) verificação da influencia do método de mistura para as misturas injetáveis, (iii) avaliação da concentração máxima de pó de alumina em cada ligante estudado e o reflexo da concentração nas propriedades finais das amostras sinterizadas, (iv) extração térmica do ligante com base nas propriedades térmicas dos seus componentes, (v) identificação de defeitos nas amostras sinterizadas e suas causas e (vi) análise das propriedades mecânicas e físicas das amostras sinterizadas.

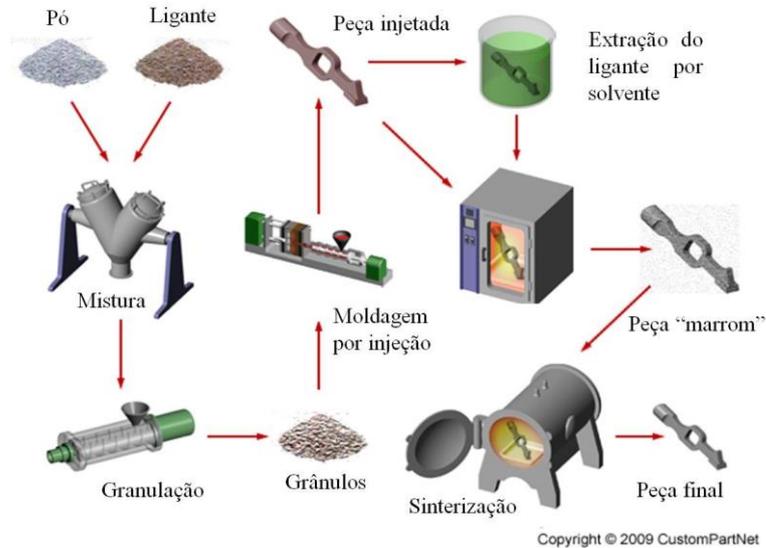
2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Processo de Moldagem de Pós por Injeção (MPI)

O processo de moldagem de pós por injeção (MPI) é uma técnica de processamento de pós que permite a fabricação de peças com alta complexidade dimensional, obtenção de pequenas dimensões com elevada produtividade. As principais vantagens deste processo são o baixo custo de processamento, devido à alta produtividade, baixo tempo de produção, o bom acabamento superficial, possibilidade de obter componentes com geometria complexa, que, dependendo da natureza do material, não poderiam ser reproduzidas por outros processos. Uma desvantagem do processo é decorrente ao alto custo da matéria prima e a complexidade das etapas de processamento. Este processo é comumente aplicado na fabricação de produtos compostos por metais e ligas, cerâmicas e carbetos é utilizado em diversos segmentos industriais, na fabricação de componentes automotivos, ferramentas industriais, peças integrantes de discos rígidos de computadores, ferramentas de corte, componentes para armas, peças resistentes a altas temperaturas, como partes de turbinas automotivas, termopares, sensores, partes de óculos e relógios, instrumentos biomédicos, *brackets* ortodônticos entre outros (GERMAN e BOSE, 1997).

O processo envolve basicamente quatro etapas, que inicia com a mistura do pó com uma mistura polimérica, conhecida como ligante (*binder*), injeção da mistura, remoção dos polímeros (*debinding*) e sinterização da peça, conforme demonstrado na figura 1.

Figura 1 - Etapas do processo MPI.



Fonte: CUSTON PART, 2000

Atualmente a moldagem por injeção é bastante empregado na manufatura de micro componentes (FU *et al.*, 2006; LIU *et al.*, 2001; MÜLLER *et al.*, 2010), tais como sensores, misturadores químicos, microferramentas médicas, entre outros.

2.2 Ligante (*binder*)

O ligante (chamando de "*binder*" na língua inglesa), geralmente sólido, é formado basicamente por compostos poliméricos, ceras, óleo e lubrificantes que tem como objetivo envolver cada partícula do pó durante a etapa de injeção, produzindo uma massa que apresente comportamento plástico a alta temperatura, atuando como um veículo temporário que serve para preencher o pó cerâmico e/ou metálico no molde e promover fluidez durante o processo de injeção. O ligante também tem a função de garantir a integridade física da peça em seu manuseio, que ocorre antes da etapa de sinterização (sinterização e densificação do material conformado), onde é removido totalmente da peça injetada.

O ligante é uma mistura complexa composta por componentes que são cuidadosamente selecionados a fim de promover boa injetabilidade e fácil remoção da peça injetada. O componente primário, geralmente é o componente majoritário em quantidade no ligante, é um polímero de alta massa molar que proporciona as propriedades mecânicas à peça

injetada, um componente secundário, a fim de melhorar as propriedades reológicas e facilitar a remoção do ligante, geralmente um polímero de baixa massa molar ou um óleo e um plastificante ou surfactante, para melhorar a compatibilidade entre o ligante e o pó e facilitar sua moldagem (MANGELS e TRELA, 1984).

Segundo Goodship (2004) os principais pré-requisitos de um ligante para o processo MPI são,:

- Ser dimensionalmente estável durante sua extração,
- Ter boa capacidade de armazenamento,
- Não deve reagir com os pós,
- Ter alta resistência mecânica a verde,
- Boas propriedades de desmoldagem,
- Boa Estabilidade térmica,
- Decompor-se facilmente e completamente durante sua extração.

Pode ser dividido em dois grupos, de acordo com a composição:

Cera-polímero: São blendas compostas por ceras e um ou mais polímeros. O polímero é o responsável pela resistência mecânica do corpo à verde e por aumentar a estabilidade dimensional da peça durante a remoção da carga injetável; a cera, para diminuir a viscosidade da carga injetável e aditivos para melhorar o fluxo da mistura, aumentando a interação entre o metal e a carga injetável (ADAMES, 2007).

Polímero-polímero: consiste de misturas de dois ou mais polímeros. Esse sistema tem diversas vantagens sobre as cargas cera-polímero e foi desenvolvido para minimizar defeitos como baixa resistência mecânica à verde, retenção de forma inadequada durante a remoção da carga injetável e o uso de solventes ambientalmente amigáveis (ADAMES, 2007).

Inúmeros sistemas ligantes foram desenvolvidos nas últimas décadas, os mais tradicionais são baseados no uso de termoplásticos. Os mais tradicionais são à base de polipropileno (PP) e/ou polietileno (PE) (LIN e GERMAN, 1994; SHAW *et al.*, 1993), POM (poliacetal) (FU *et al.*, 2006). Hachimoriet *al.* (1990) desenvolveu um ligante a base de polioximetileno/polioxipropileno. Polímeros termorrígidos têm sido aplicados, porém seu uso

não é tão relevante. Ligante composto por um copolímero de olefinas com massa molecular acima de 2000 que contém, no mínimo, um grupo epóxi na molécula são utilizados no processo MPI. Este copolímero é composto por moléculas que constituem polímeros termoplásticos (olefinas) e termorrígidos (epóxi) foi relatado por Nishimura e Yoshino (1995). Ao contrário dos ligantes termoplásticos, o molde durante o processo de moldagem por injeção é mantido em altas temperaturas para promover a reticulação do polímero (MANGELS e TRELA, 1984).

Atualmente diversos ligantes à base de polímeros solúveis em água foram desenvolvidos. Weil (WEIL et al, 2006) utilizou ligante a base de EVA (acetato de vinilo e etileno) na moldagem por injeção da liga T-6Al-4V, obtendo volume máximo de pó de 65%, Liu (LIU et al., 2001) também usou ligante a base de EVA na fabricação de microcomponentes em aço inoxidável 316L. Ligante à base de agarose é empregado em mistura contendo 43% v/v de alumina (MILLÁN et al., 2001), Miyake *et al.* (1997) desenvolveram ligante a base de amidas e/ou aminas solúveis em água e resina poliamida.

Mudanças químicas nas partículas inorgânicas, com a inserção de grupos silanos na superfície destas partículas para aumentar sua dispersão no ligante, assim possibilitando a obtenção de misturas com maior teor de partículas inorgânicas foi patenteada (HUGHES *et al.*, 1996). O recobrimento de partículas para o processo MPI é relatado nas patentes US 5.641.920 (GROHOWSKI e HENS, 1997) e PI 0504392-1(GALIO, 2007). A primeira consiste no recobrimento de aditivos e visa melhorar a sinterização de pós com diferentes formatos e distribuição de tamanho, bem como aumentar a compatibilidade com o ligante e a segunda no encapsulamento individual das partículas pelo ligante através do método aerossol.

Polímeros obtidos de fontes naturais também estão sendo estudados atualmente. Ligante a base de amido e polietileno de baixa densidade (PEBD) foi utilizado com aço inoxidável 316L por Abolhasani e Muhamad (2010), suspensão cerâmica de celulose e ágar, formando um gel foi testado por Huzzard e Blackburn (1996). Ligantes com amido foram utilizados por Jamaludin *et al.* (JAMALUDIN et al., 2009).

O ligante estudado neste trabalho foi composto pelo látex, a fim de proporcionar resistência mecânica à peça injetada e facilitar a remoção da peça do molde após injeção, devido às suas propriedades elásticas, a parafina foi utilizada como componente secundário com a finalidade de promover fluidez à mistura injetável durante a etapa de moldagem por injeção e facilitar a extração do ligante, pois sua remoção ocorre em temperatura inferior à

temperatura do látex e pelo ácido esteárico, para melhorar a interação entre os componentes do ligante e as partículas do pó.

Este ligante não foi utilizado por pesquisas anteriores, trata-se de um material inovador pela sua originalidade, e seu componente principal, o látex, é obtido a partir de fontes renováveis. Alguns ligantes foram desenvolvidos utilizando o isopreno em sua composição, porém diferentemente do ligante estudado nesta pesquisa, o isopreno estava na forma de copolímero, como patenteado por Chen *et al.* (1995) no invento de um ligante que consiste em um polímero primário, este pode ser polipropileno (PP) ou polietileno (PE) e como secundário Poli(metilmetacrilato) (PMMA) ou poliestireno (PS) e um copolímero em bloco de estireno e etileno, polipropileno, isopreno ou análogo. Toshihiro e Takeshi (2007) desenvolveram um ligante contendo uma resina acrílica e um elastômero, em que o isopreno está na forma de copolímero estireno-isopreno-estireno.

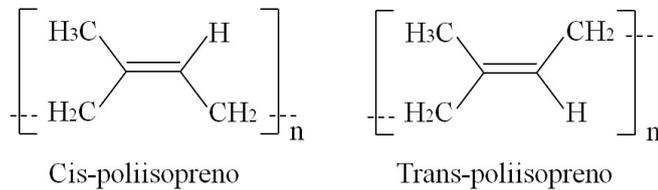
2.2.1 Látex

A borracha natural é o único elastômero extraído de fonte perene, da seringueira *Hevea brasiliensis* (GRISON *et al.*, 2010). Esta árvore cresce mais rapidamente em uma região próxima à linha do equador, em locais onde a precipitação anual de chuvas ultrapassa 2,032 mm/ano, temperaturas entre 25-35 °C e baixas altitudes. Mais de 80% de borracha natural produzida mundialmente provém do Sudeste Asiático. A árvore é cultivada em fazendas e por pequenos proprietários (BARLOW, 1993). O fluido é exudado da árvore pelo método chamado sangria, em que são feitos cortes com ângulo de 22° para o escoamento do fluido, chamado de látex.

O látex é uma suspensão coloidal constituído por 30-40% em massa de borracha natural. Processos para aumentar a concentração de borracha natural no látex são realizados com a finalidade de reduzir custos de transporte e armazenamento. Há também a presença de proteínas, açúcares e ácidos graxos que durante o processamento da borracha podem atuar como antioxidantes e ativadores do processo de vulcanização (SIMPSON, 2002). A borracha natural é um elastômero com longas cadeias lineares de elevada massa molecular, entre 600.000 - 950.000 (YAHY *et al.*, 2011). É formada por monômeros de isopreno, que é um hidrocarboneto e consiste unicamente por átomos de carbono e hidrogênio e fórmula empírica

C_5H_8 . A fórmula estrutural dos monômeros da borracha natural é ilustrada na figura 2, sendo majoritariamente composto pelo cis-poliisopreno.

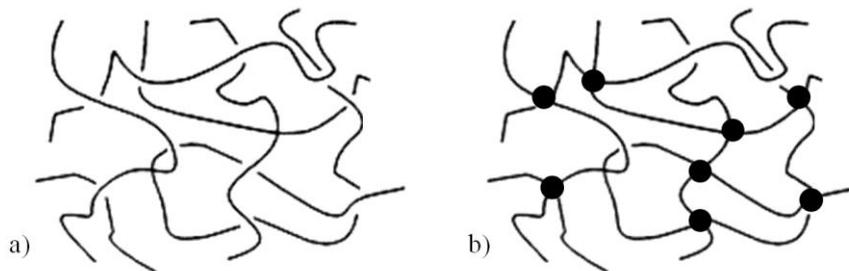
Figura 2 - Monômeros de poliisopreno.



O primeiro método comercial de vulcanização de elastômeros é atribuído a Charles Goodyear e foi inicialmente aplicada na vulcanização da borracha natural através de enxofre em Springfield, Massachusetts em 1841.

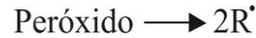
A vulcanização pode ser definida como um processo que aumenta a força retrátil e reduz a quantidade de deformação permanente após a remoção da força aplicada para a deformação (CORAN, 2005). Então, o processo de vulcanização causa o aumento da elasticidade e redução da plasticidade do elastômero, devido à formação de ligações inter cruzadas. Estas ligações inter cruzadas são ligações de natureza química formada entre átomos de duas cadeias poliméricas, causando assim a união entre estas cadeias (figura 3). O processo de vulcanização ocorre pela ação da temperatura ou pela mistura com agentes de vulcanização (enxofre ou peróxidos orgânicos). Como resultado do processo de vulcanização, o elastômero torna-se insolúvel a solventes e não pode ser reprocessado por processos que requeiram fluidez do material, portanto o processo de vulcanização termina somente após a moldagem da peça.

Figura 3 - Cadeias poliméricas a) Não inter cruzadas e b) inter cruzadas.

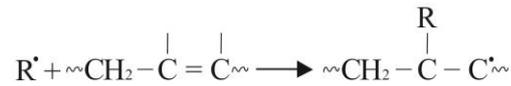


Há um tempo de indução, que é o tempo necessário para que o processo de vulcanização inicie. Após o início do processo ocorre o aumento abrupto da viscosidade do elastômero (CORAN, 2005).

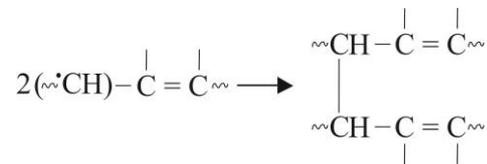
Neste trabalho utilizou-se o peróxido de dicumila na vulcanização da borracha natural, portanto será reportado somente o processo de vulcanização via peróxidos orgânicos. De acordo com Coran (2005) a etapa inicial da vulcanização induzida por peróxidos é a decomposição do peróxido:



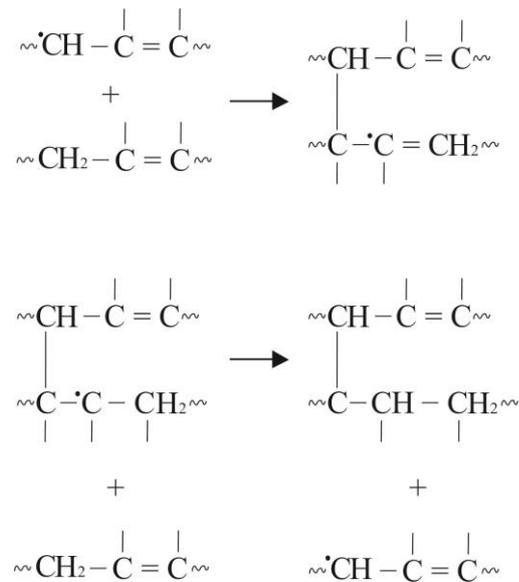
O R da reação, no caso do peróxido de dicumila, pode ser radicais metílicos. No caso de elastômeros derivados do isopreno a próxima etapa é a subtração de um átomo de H de uma posição alílica da molécula do polímero ou a adição de radicais derivados do peróxido para a ligação dupla da molécula polimérica:



Para o isopreno, a rota de subtração do H é predominante. Dois radicais livres unem-se para formar as ligações cruzadas:



As ligações cruzadas poderiam então formar-se pela reação de adição de radicais livres para a ligação dupla:



Neste caso, as ligações cruzadas ocorrem sem que haja perda de radicais livres, portanto o processo pode ser repetido pelo acoplamento do radical livre na posição terminal da cadeia.

2.3 Partículas inorgânicas

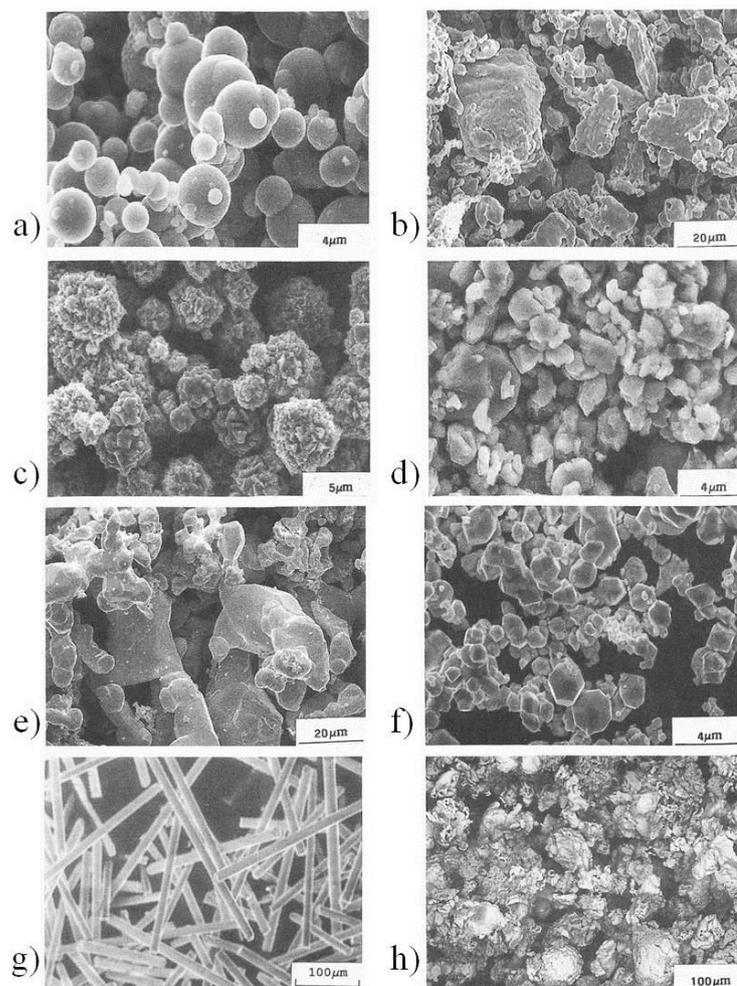
Os materiais utilizados no processo MPI estão em forma de pó e são de natureza metálica (aços inoxidáveis, ferro, aços ferramenta, ligas de titânio, alumínio, magnésio, etc.), compostos intermetálicos ou cerâmica (alumina, zircônia, hidroxiapatita, porcelana, etc).

As propriedades desses pós são fundamentais, pois influenciam direta e/ou indiretamente as condições de processamento e as propriedades finais da peça (GERMAN, 1994). Tais propriedades são:

- Tamanho e distribuição de partícula
- Formato de partícula e sua variação de acordo com o tamanho de partícula
- Área superficial
- Atrito entre partículas
- Fluxo e empacotamento
- Estrutura interna da partícula
- Composição química, homogeneidade e contaminação.

Formato de partícula: Influencia no empacotamento e fluxo durante processamento. De acordo com seu formato pode-se obter informações sobre qual processo foi utilizado para fabricação do pó e ajuda a explicar muitas características do processamento. Partículas esféricas apresentam um melhor empacotamento. Para o processo MPI são requeridas finas partículas esféricas, entretanto uma pequena quantidade de partículas irregulares é frequentemente adicionada com a finalidade de promover resistência mecânica às peças a verde após etapa de extração do ligante. Em contraste é preferido partículas irregulares, esponjosas e dendríticas para o processo de prensagem e sinterização (GERMAN, 1994; BOSE, 1995). A figura 4 apresenta os diferentes formatos de partículas.

Figura 4 - Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com exemplos de partículas de formatos e tamanhos diferentes: a) esférica, b) esponjosas, c) pontiagudas (*spiky*), d e e) angulares, f) poligonal, g) cilíndrica e h) metal parcialmente ligado.



Fonte: BOSE, 1995

Tamanho e distribuição de partícula e área superficial: Através do conhecimento da área superficial pode-se avaliar o comportamento do pó em relação à atividade química, catálise, atrito entre partículas, adsorção, contaminações pressão e sinterização (GERMAN, 1994). A área superficial de partículas diminutas é maior do que partículas grandes, em um determinado volume fixo e partículas de idêntica natureza química. Partículas irregulares tem maior área superficial comparada com as esféricas. Devido a isto, pós finos com formato esférico são preferenciais, pois há maior ponto de contato entre as partículas (LI et al., 2005). Partículas de elevado tamanho de partícula (acima de 50 μm) não são desejáveis para o processo MPI, pois internamente as partículas estão ligadas umas às outras pelo ligante e quando o ligante é removido, as partículas maiores não conseguem manter-se na mesma posição e tendem a desmoronar uma sobre as outras. Um método de minimizar este problema é adicionar uma pequena fração de partículas de tamanho diminuto (3 a 5 μm), que resulta em uma melhor retenção de forma após a remoção do ligante (BOSE, 1995).

A cinética de sinterização é significativamente dependente do tamanho de partícula. Partículas menores contém maior área superficial total (isto é, a soma das áreas superficiais de todas as partículas), e quanto maior esta área maior será a energia motriz de sinterização, uma vez que durante o processo de sinterização a energia de superfície tende a reduzir com o aumento da temperatura, para obter maiores densidades nas peças sinterizadas é desejado partículas diminutas.

Densidade solta, densidade batida (tapdensity) e fricção entre as partículas: A densidade solta (do pó solto) e a batida (de empacotamento) são características importantes que promovem informações sobre o empacotamento do pó sem que haja aplicação de pressão externa. A densidade batida final de pós com formato irregular e dendrítico é menor do que a de pós esféricos, para um mesmo material, devido a forma de empacotamento, que é mais compacta para pós esféricos .

O atrito entre as partículas também é uma característica importante que tem grande influencia no processamento de pós. A taxa entre a densidade batida e solta, conhecida como índice de Hausner, é utilizada para ter uma ideia sobre a fricção entre as partículas e fornece a fluidez do pó, se o índice for $<1,25$ há boa fluidez do pó e $>1,25$ indica baixa fluidez. O índice de Hausner é um relevante fator no processo MPI. Material com baixa fricção entre partículas tem menos problemas no processo de moldagem por injeção, pois partículas irregulares

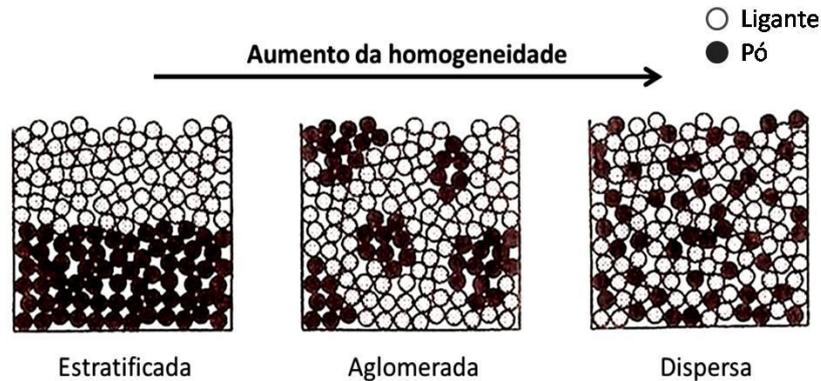
possuem menor fluidez do que as esféricas, porém pode haver a não retenção de forma e distorções durante a remoção do ligante.

Atualmente busca-se utilizar no processo MPI partículas com alta reatividade pequeno tamanho de partícula a fim de obter peças com propriedades finais ótimas e reduzir o tempo e temperatura de sinterização, porém problemas como aglomeração são bem frequentes nesse tipo de partículas (MUTSUDDY,1991).

2.4 Mistura dos componentes

A qualidade da mistura é crucial, pois se não for homogênea não há como corrigir nas etapas posteriores. A não homogeneidade ocorre de duas formas, separação do pó e do ligante; e segregação do pó de acordo com tamanho de partícula. A separação por tamanho (formato ou densidade) leva a gradientes de densidade e distorções na peça. Partículas pequenas ou irregulares requerem longos tempos de mistura para homogeneização e apresentam problemas especiais, como tendência à aglomeração. A adição de moléculas polares na superfície do pó pode gerar forças repulsivas entre elas a fim de reduzir a aglomeração e fricção entre as partículas. Pó com larga distribuição de partícula pode gerar segregação, especialmente se o ligante tiver baixa viscosidade, pode haver também misturas com alta viscosidade devido à não homogeneidade desta. Isto indica que a viscosidade é a principal propriedade influenciada pela homogeneidade da mistura (GERMAN, 1994). A figura 5 mostra a configuração de misturas homogêneas e não homogêneas.

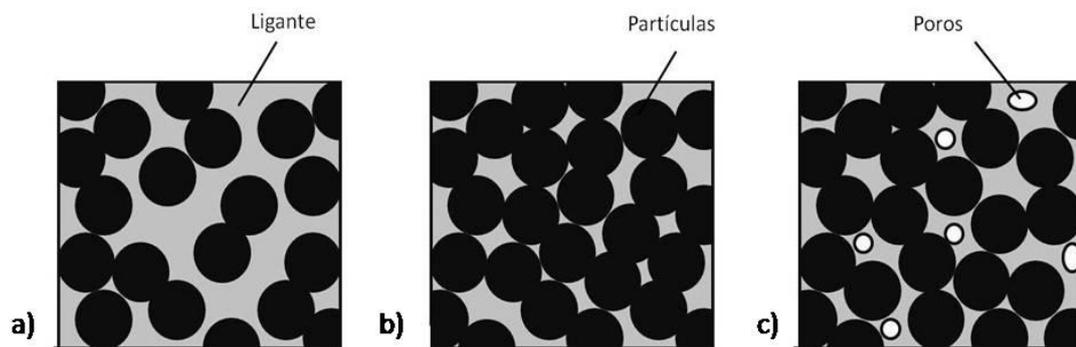
Figura 5 - Configuração de mistura em relação à homogeneidade do sistema.



Fonte: Adaptado de GERMAN, 1994.

Relação entre pó e o ligante: A mistura injetável é composta por partículas inorgânicas e pelo ligante. A quantidade de cada um desses constituintes é um dos principais fatores que influenciarão o sucesso ou falha do processo (GERMAN E BOSE, 1997). O excesso de ligante pode causar a separação da mistura durante a moldagem, originando peças não uniformes. Pouco ligante também pode gerar problemas, como dificuldades de injeção devido ao aumento da viscosidade, há formação de vazios no interior da peça e durante a remoção do ligante esses poros podem causar fratura da peça. Então há uma quantidade crítica de pó, em que há o contato das partículas e os espaços vazios entre elas é totalmente recoberto com o ligante. A figura 6 exemplifica essas situações.

Figura 6 - Situações que ocorrem na mistura pó-ligante. a) Excesso de ligante, b) crítica e c) excesso de pó.



Fonte: Adaptado de GERMAN e BOSE, 1997.

Na quantidade crítica de pó (Φ_m) as partículas estão em contato uma com as outras e todos os espaços vazios entre as partículas estão totalmente preenchidos pelo ligante. A quantidade de pó utilizada (Φ) pode ser calculada de acordo com a seguinte equação 1:

$$\Phi = \frac{\left(\frac{W_p}{\rho_p}\right)}{\left(\frac{W_p}{\rho_p}\right) + \left(\frac{W_l}{\rho_l}\right)} \quad (1)$$

Onde: ϕ = Fração volumétrica do pó metálico (%),

W_p = Massa do pó metálico (g),

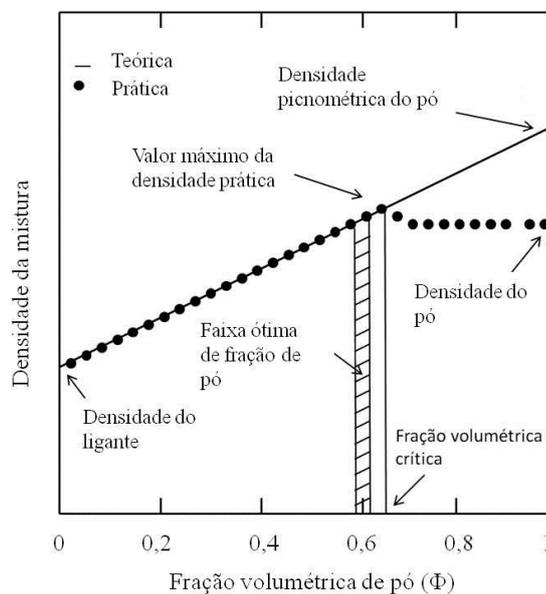
ρ_p = Densidade do pó metálico (g/cm^3),

W_l = Massa do ligante (g),

ρ_l = Densidade do ligante (g/cm^3).

Há uma fração volumétrica máxima de pó que pode ser adicionado à mistura, ou valor crítico. Segundo German (1997), este valor pode variar de acordo com a natureza química do pó e das interações com o ligante. Após este valor a densidade prática decresce, conforme ilustrado na figura 7.

Figura 7 - Curva da influência da fração crítica de pó (Φ) na densidade das peças injetadas.



Fonte: Adaptado de GERMAN, 1997.

A quantidade de ligante utilizada depende do tipo de pó utilizado e da compactação das partículas. Fatores como formato e distribuição de tamanho de partícula e reatividade

superficial também influenciam na quantidade de ligante. O uso de surfactantes pode amenizar o efeito superficial, aumentando a molhabilidade entre as moléculas poliméricas do ligante e as partículas do pó, devido à afinidade do segmento apolar do surfactante com as cadeias poliméricas e afinidade do segmento polar com as partículas inorgânicas (LI et al., 2005).

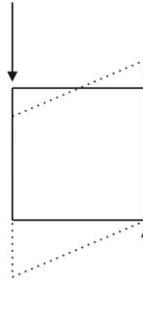
A ligação entre o pó e as moléculas poliméricas deve ser o mais forte quanto possível, de modo que as forças que surgem durante o processo de injeção não ocasionem a separação entre estes, e assim gerando peças não homogêneas (GOODSHIP, 2004).

2.5 Reologia

O comportamento reológico das misturas injetáveis é um ponto determinante para o sucesso da moldagem por injeção e este depende de uma série de fatores como a natureza dos componentes do ligante, sua interação com as partículas inorgânicas, tamanho e distribuição de tamanho, formato, propriedades de superfície das partículas e a concentração das partículas na mistura. Fatores operacionais que também são dependentes dos fatores citados anteriormente têm influência na reologia da mistura, que são a temperatura, tempo, pressão e outras forças impostas durante o processamento (exemplo: injeção em injetora com rosca, o tipo da rosca utilizada pode gerar certa quantidade de forças cisalhantes).

De acordo com Bingham (1929) reologia é o estudo da deformação e do fluxo dos materiais (BARNES et al, 1989) quando submetido a tensões. Propriedades como viscosidade, elasticidade e plasticidade influenciam no comportamento reológico da matéria. Algumas definições são fundamentais para o entendimento do comportamento reológico dos materiais:

Tensão de cisalhamento (γ): Força aplicada por unidade de área. Surge como resultado da aplicação de forças no sentido oposto, porém não necessariamente em linha à força aplicada (DINGER, 2002), como pode ser observado na figura 8.

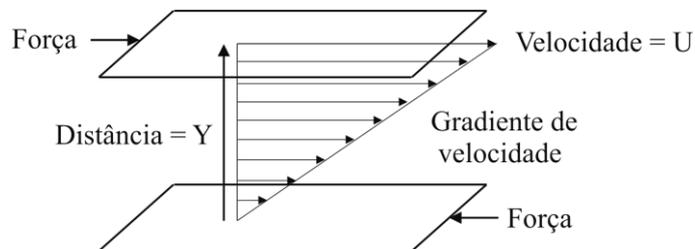
Figura 8: Forças cisalhantes

A tensão de cisalhamento pode ser matematicamente descrita de acordo com a equação 2:

$$\gamma = \frac{F}{A} = \frac{\text{Força (N)}}{\text{Área (m}^2\text{)}} = \text{Pa} \quad (2)$$

Taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$): Quando uma tensão cisalhante é aplicada em um fluido, este irá deformar-se a uma determinada taxa, conhecida como taxa de cisalhamento. Esta taxa é igual ao valor do gradiente de velocidade das moléculas e partículas (DINGER, 2002), conforme exposto na equação 3. Um exemplo de como este gradiente de velocidade é distribuído em um fluido simples (em que o gradiente de velocidade é linear) contido entre duas placas paralelas pode ser observado na figura 9.

$$\dot{\gamma} = \frac{dv}{dx} = \frac{\text{Velocidade } \left(\frac{\text{cm}}{\text{s}}\right)}{\text{Distância (cm)}} = \text{s}^{-1} \quad (3)$$

Figura 9: Comportamento de um fluido submetido à aplicação de tensões cisalhantes.

Fonte: Adaptado de DINGER, 2002.

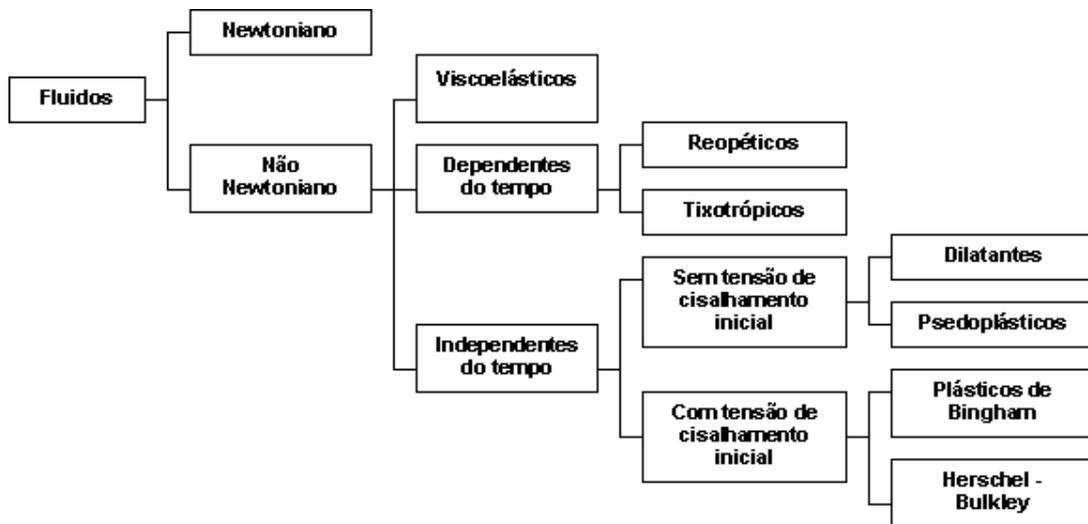
Viscosidade (η): É a resistência ao fluxo, ou a medida da resistência interna de um material quando este estiver submetida a tensões. Esta propriedade descreve as propriedades de escoamento de um fluido. A fórmula matemática da viscosidade é apresentada pela equação 4:

$$\eta = \frac{\text{Tensão de cisalhamento}}{\text{Taxa de cisalhamento}} = \frac{\tau_s \text{ (Pa)}}{\dot{\gamma} \text{ (s)}} = \text{Pa} \cdot \text{s} \tag{4}$$

Viscosidade aparente (η_a): É a viscosidade medida em um ponto, isto é, é dependente das condições em que o fluido é deformado.

O comportamento reológico é específico para cada sistema, e este pode ser classificado de acordo como interação entre si os parâmetros de tensão e taxa de cisalhamento e sua relação com a viscosidade. A classificação geral do comportamento reológico é apresentada na figura 10.

Figura 10 - Classificação reológica dos fluidos.



Fonte: SETOR 1.

Nos fluidos Newtonianos a viscosidade é constante com a variação da taxa e/ou tensão cisalhante (ex: água, óleo) e nos não Newtonianos a relação entre a taxa de deformação e tensão cisalhante não é constante (ex: maionese, maioria dos polímeros).

Independentes do tempo: As propriedades reológicas não variam com o tempo de aplicação de tensão cisalhante.

- Pseudoplástico: a viscosidade aparente diminui com o aumento da tensão de cisalhamento. As partículas inicialmente em repouso estão desordenadas, quando aplicada tensão cisalhante estas alinham-se em direção ao deslocamento do fluido, assim reduzindo a resistência ao escoamento, ou viscosidade aparente. Alguns fluidos pseudoplásticos requerem certa tensão cisalhante inicial (τ_0) para que haja o início do escoamento.

- Bingham: Apresenta comportamento similar ao Newtoniano, porém é necessário aplicação de tensão cisalhante inicial para haver escoamento do fluido. A relação entre a taxa e tensão de cisalhamento é linear.

- Dilatante: A viscosidade aparente aumenta com o aumento da tensão cisalhante.

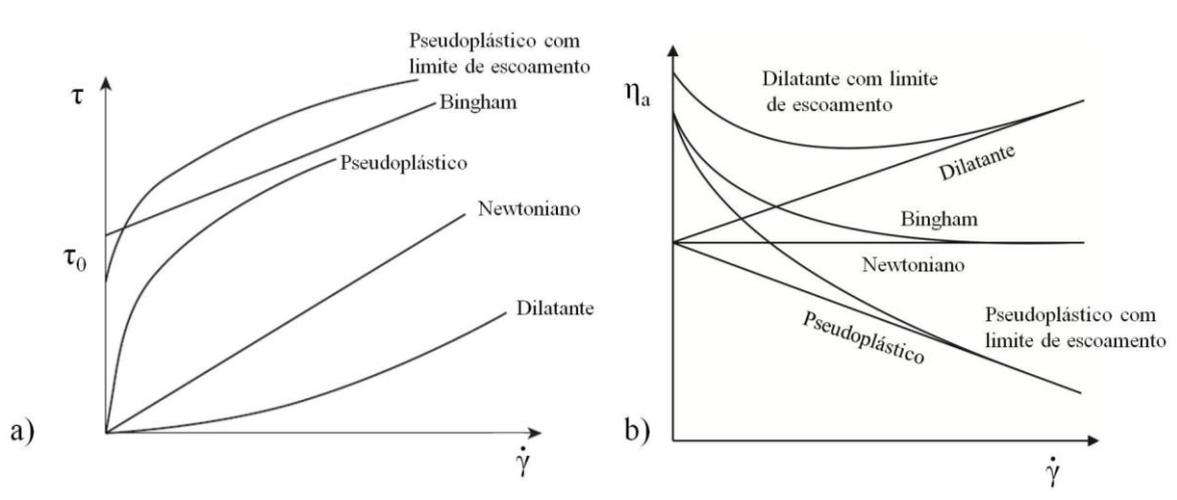
O comportamento da viscosidade para estes sistemas não Newtonianos é dado pela equação 5:

$$\eta = K\dot{\gamma}^{n-1} \quad (5)$$

Onde: K= coeficiente de viscosidade ou índice de consistência viscosa,
n= Índice do comportamento do fluxo.

O valor de n pode estimar o comportamento do fluido: n=1 o comportamento de fluxo é dito newtoniano, n>1 dilatante, n<1 o comportamento é pseudoplástico. A figura 11 mostra as curvas características de fluidos com comportamento reológico independente do tempo.

Figura 11 - a) Taxa de cisalhamento versus tensão de cisalhamento e b) taxa de cisalhamento versus viscosidade aparente.



Fonte: Adaptado de DINGER, 2002.

Dependentes do tempo: a viscosidade varia em função do tempo a uma dada taxa de cisalhamento:

- **Tixotropia:** A viscosidade aparente diminui com aumento do tempo de aplicação da tensão cisalhante até um tempo limite.
- **Reopexia:** Comportamento contrário ao tixotrópico.

Viscoelástico: Comportamento que ocorre somente nos polímeros, comportamento dependente do tempo que apresenta características de fluídos e sólidos. Quando submetidas à tensão de cisalhamento ocorre deformação e quando esta cessa, ocorre certa recuperação desta deformação (comportamento elástico).

2.5.1 Reologia de suspensões

A presença de pó no fluido pode ocasionar mudança do seu comportamento reológico e os efeitos podem ser diversos. Concentração, tamanho e distribuição de partícula, propriedades do pó, possíveis floculações na suspensão, natureza e intensidade nas colisões entre partículas (DINGER, 2002) e interação entre fluido e as partículas do pó são fatores

relevantes no comportamento reológico de suspensões. Dentre estes a concentração é o mais influente (DINGER, 2002).

O comportamento reológico de suspensões é mais complexo do que de um fluido somente. O fluxo é limitado à fase líquida e a taxa de cisalhamento no fluido deve, em média, ser maior do que o valor médio calculado pela equação 4. Isto porque durante escoamento da suspensão as partículas além de moverem-se, rotacionam e ocasionalmente colidem, e o fluxo próximo e entre as partículas é mais complexo do que o descrito pela equação 4 (MEWIS E WAGNER, 2011).

Einstein estimou a influência da concentração de pó (Φ) na viscosidade aparente de suspensões com baixo teor de pó (equação 6), considerando que as partículas sejam esféricas (JEFFREY e ACRIVOS, 1976).

$$\eta_a = \eta_0 \left(1 + \frac{5}{2} \Phi\right) \quad (6)$$

Onde: η_a = viscosidade aparente da mistura e
 η_0 = viscosidade aparente do fluido.

A equação de Einstein é válida para suspensões com baixa concentração de partículas e não considera o efeito da interação entre partículas. Ball and Richmond (1980) sugerem a seguinte equação para suspensões concentradas, (BARNES et al, 1989):

$$\eta_a = \eta_0 (1 - K\Phi)^{-5/(2K)} \quad (7)$$

Onde K = efeito de aglomerados.

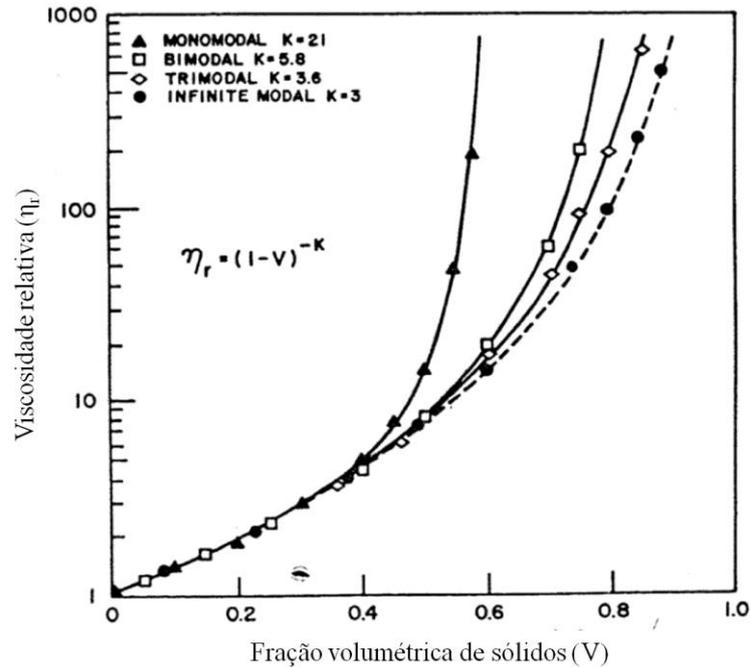
A viscosidade da equação 7 é infinita quando $\Phi = 1/K$, portanto pode-se considerar $1/K$ com a fração máxima de pó (Φ_m), ou fração crítica. A equação de Ball and Richmond (1980) é semelhante à equação de Krieger-Dougherty (1959), porém os últimos substituíram o fator 5/2 pela viscosidade intrínseca (η), (BARNES et al., 1989):

$$\eta_a = \eta_0 \left(1 - \frac{\Phi}{\Phi_m}\right)^{-(\eta_a)\Phi_m} \quad (8)$$

A concentração de pó tem forte influencia na viscosidade das misturas. Quanto mais concentrada a suspensão maior será a viscosidade. A viscosidade tende a aumentar gradualmente com o aumento da concentração até alcançar um determinado índice, conhecido como concentração crítica (ϕ_m), a partir deste ponto há o aumento acentuado da viscosidade, podendo ocasionar a mudança do comportamento reológico do sistema (NAVARRO, 1997).

A fração máxima de pó (ϕ_m) é fortemente dependente da distribuição de tamanho de partícula e seu valor aumenta com o aumento da distribuição de tamanho de partícula, conforme exemplificado na figura 12, que mostra a relação da distribuição de partícula com a viscosidade. A quantidade de partículas grosseiras pode também influenciar na viscosidade da mistura e conseqüentemente na ϕ_m . Há uma redução drástica da viscosidade aparente na concentração de partículas grosseiras de 0,6, fenômeno conhecido como efeito Farris (BARNES et al., 1989). Segundo Farris, a viscosidade de suspensões é dependente da distribuição e tamanho de partícula quando a concentração de partícula é superior a 40% em vol. (CORBETT e CORBETT JR, 1988). Distribuição de partícula bimodal, trimodal, enfim polimodal ocasiona a redução da viscosidade aparente da mistura, mantendo o mesmo volume total de pó, ou alternativamente, o aumento da fração volumétrica de pó, mantendo a mesma viscosidade (BARNES et al., 1989).

Figura 12 - Efeito da distribuição de partícula na viscosidade das suspensões.



Fonte: MANGELS e TRELA, 1983.

2.6 Moldagem por injeção

O equipamento utilizado na moldagem por injeção de pós é idêntico ao utilizado industrialmente na manufatura de artigos plásticos. No entanto o material utilizado no processo MPI apresenta maior desgaste nos componentes da injetora devido à presença de partículas sólidas. Para minimizar ao máximo esse efeito é recomendado utilizar pós com tamanho de partículas menores possíveis. Porém, o intervalo de tamanho de partículas que garanta a otimização do processo de moldagem por injeção e que confira boas propriedades às peças injetadas é estreito (GOODSHIP, 2004).

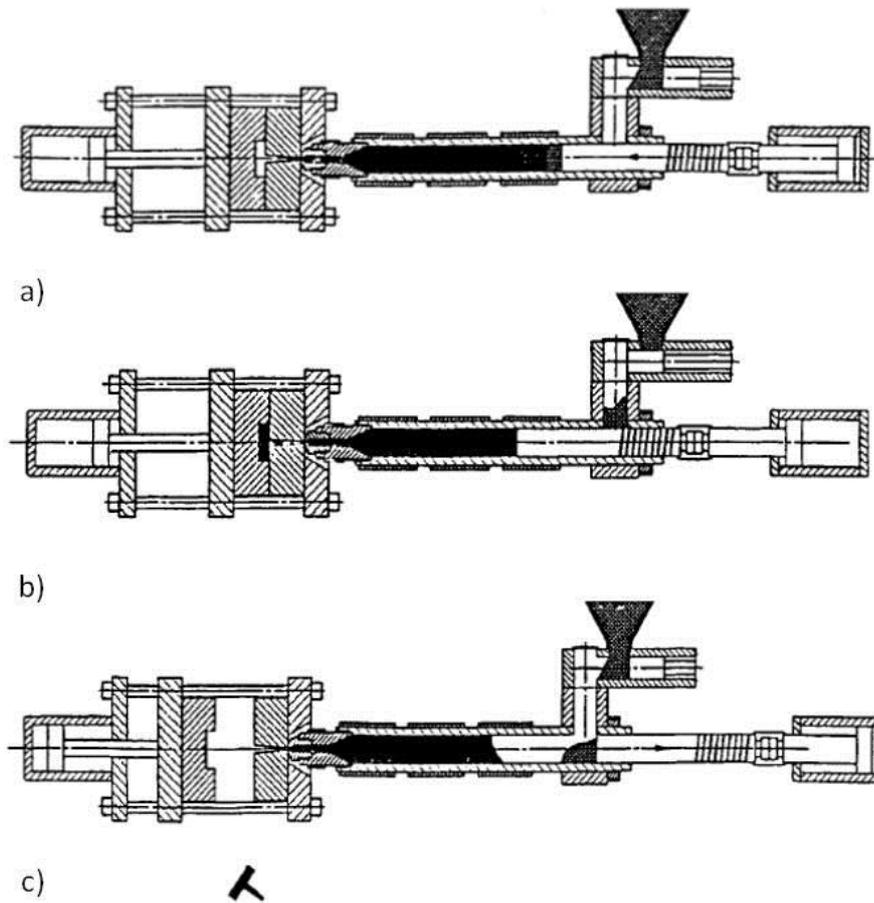
Em moldagem por injeção o molde e a área de plastificação são separados. Na área de plastificação, isto é, região aquecida (cilindro) a temperatura é mantida ao nível da temperatura de processamento. O molde, por outro lado, é mantido frio suficiente para desmoldagem da peça (termoplástico) ou suficientemente quente para promover a reticulação ou formação do entrecruzamento das ligações (termorrígidos e elastômeros).

Em uma máquina de moldagem por injeção a unidade de fixação, que contém o molde e a unidade de injeção, é integrada. A linha de produção completamente automatizada é possível se o molde é instalado com uma linha de partição vertical. Isto permite que as peças

sejam ejetadas para baixo e para fora do molde após a desmoldagem. Máquinas de moldagem por injeção são normalmente utilizadas para o processamento de termoplásticos.

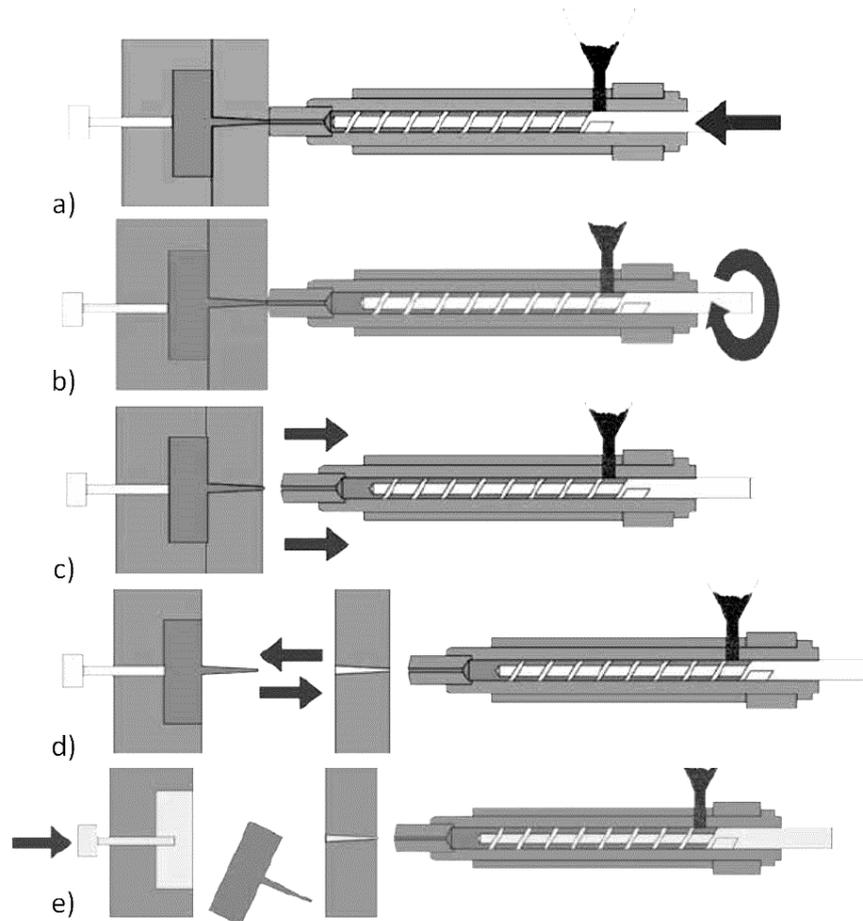
Existem dois tipos de unidades de injeção disponíveis: injeção por pistão e por rosca (alternativo), sendo este segundo o mais utilizado. Para o processamento de termorrígidos, apenas máquinas com rosca pode ser usado. Isto é porque, sem a rosca, o tempo de permanência seria demasiado longo podendo haver o risco de reticulação precoce (GOODSHIP, 2004). As figuras 13 e 14 mostram a sequência de injeção de uma injetora de pistão e de rosca, respectivamente.

Figura 13 - Ciclo de moldagem por injeção em uma Injetora tipo pistão: a) Início da injeção (molde fechado, início de movimento do pistão), b) Dosagem e injeção da peça e c) ejeção da peça.



Fonte: GOODSHIP, 2004.

Figura 14 - Ciclo de moldagem por injeção em uma Injetora tipo rosca: a) O material contido no cilindro é injetado, b) nesta fase, o parafuso começa a girar e retirar, medir um peso específico de material para a próxima injeção. O material injetado na etapa a agora está sendo resfriado no molde, c) a unidade de injeção move-se em direção contrária ao molde, d) abertura do molde contendo a peça resfriada e e) ejeção da peça, a unidade de injeção, então, avança em direção ao molde para iniciar um novo ciclo,



Fonte: GOODSHIP, 2004.

As propriedades das peças moldadas dependem do material e das condições de processamento. Em produção em série, desvios nos valores de massa, precisão dimensional e superfície da peça pode ser consequência desses fatores, e esses desvios variam de acordo com a injetora e material utilizados. Fatores externos também podem alterar a qualidade da peça, alguns fatores negativos são variações na viscosidade, mudanças de temperatura no molde e mudanças nas características químicas do material.

Os principais fatores que podem influenciar a pressão interna do molde são (GOODSHIP, 2004):

- Na etapa de injeção: velocidade de injeção, resistência ao fluxo, ou viscosidade do material, temperatura do material e temperatura do molde.

- Na etapa da pressão de recalque (P_r): Temperatura do material, temperatura do molde, a pressão de recalque e o tempo de duração desta pressão.
- Em relação à pressão interna máxima do molde: velocidade de injeção, temperatura do material, fluxo do material.

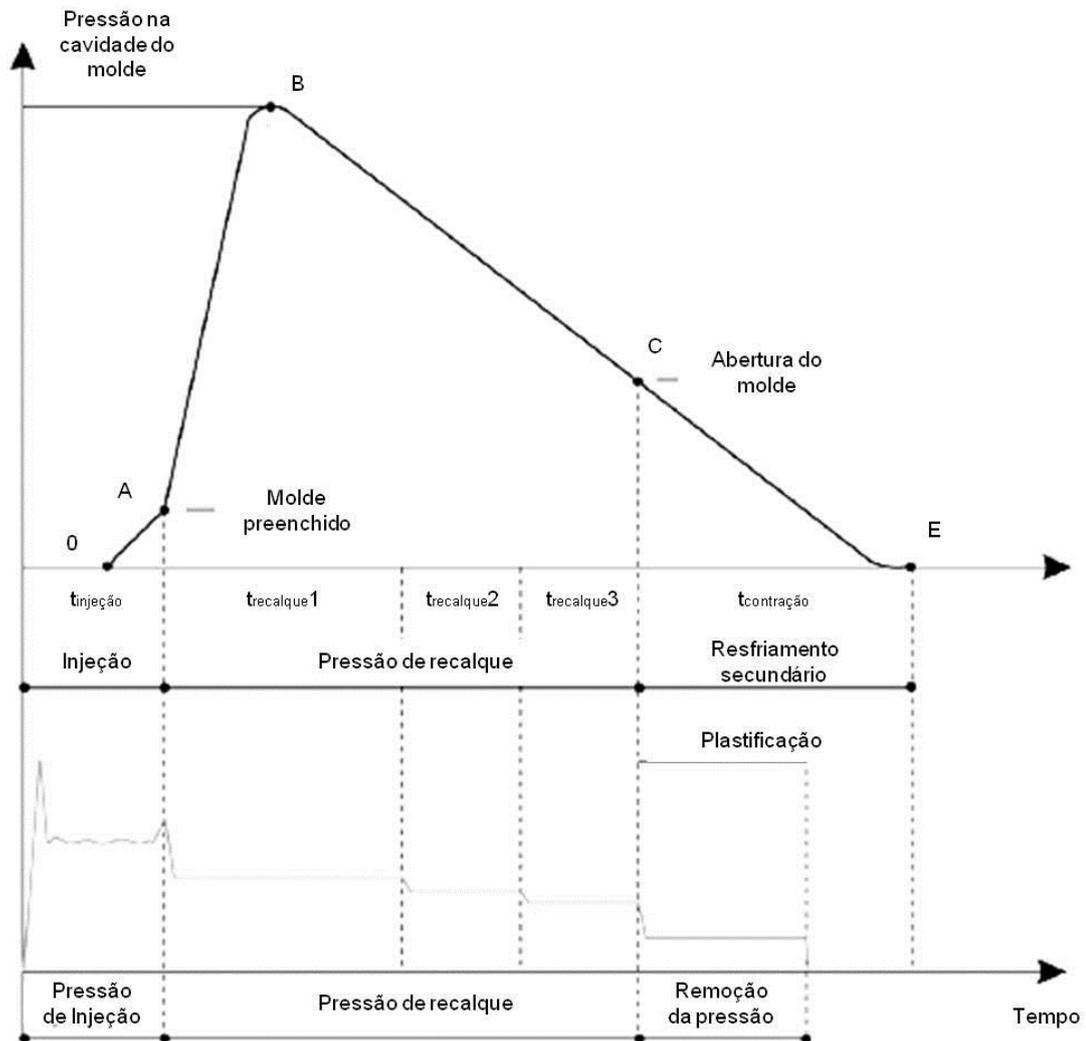
A curva da pressão interna tem influencia nos seguintes dados (GOODSHIP, 2004):

- Na etapa de injeção: Aparência, qualidade superficial, a orientação e grau de cristalinidade do material moldado.
- Na etapa da pressão de recalque (P_r): formação de cristais, massa, dimensões da peça, grau de encolhimento e a orientação.

A figura 15 mostra a curva de pressão interna do molde ideal, em que a velocidade de enchimento do molde é adequado, a P_r é acionada no tempo determinado para que não haja pressão residual durante abertura do molde.

A pressão interna na cavidade do molde em um ciclo completo de injeção pode ser classificada em quatro estágios. A pressão é ainda não existente na fase inicial, mas aumenta ligeiramente devido ao enchimento de uma pequena quantidade de material no molde. A pressão mantém-se em constante aumento até atingir o valor máximo, na terceira fase, e a cavidade é rapidamente preenchida. Na etapa final, é aplicada pressão de retenção ou de recalque (WEI, 2000).

Figura 15 - Curva da pressão interna no molde, sob condições ideais.



Fonte: GOODSHIP, 2004.

2.7 Remoção do ligante

A extração do ligante é a parte mais crítica do processo, pois envolve a remoção do ligante utilizado para injetar a peça sem comprometer sua geometria. Atualmente há diversas técnicas de remoção do ligante, mas a precursora, devido à simplicidade dos equipamentos necessários para sua realização, foi a extração térmica.

Como o desenvolvimento da indústria MPI, a tecnologia de extração do ligante foi aprimorada de forma significativa, o tempo foi minimizado de dezenas de horas até alguns

dias a várias horas e os métodos são vários, tais como extração por solvente, térmica, leito em pó, catalítica, etc. (LI et al, 2005).

Extração térmica: Foi a primeira técnica de extração utilizada e é a mais simples pois pode ser realizado com auxílio de uma mufla. Consiste na extração térmica do ligante via degradação, evaporação ou extração do líquido. Como alternativa, o ligante pode ser removido com vapor durante aquecimento, ou em pressão ambiente via permeação através dos poros ou através de vácuo parcial via difusão através dos poros. A diferença entre difusão e permeação depende da pressão de vapor gerado pelo ligante, que na transformação determina a facilidade do fluxo de vapor através dos poros entre as partículas. Difusão ocorre no vácuo enquanto a permeação em pressão ambiente. Na difusão a colisão do gás ocorre principalmente nos poros, enquanto na permeação é entre as moléculas do gás. Dependendo da natureza química do material, a extração do ligante ocorre simultaneamente com sua oxidação, formando óxidos que mantêm as partículas no lugar durante a extração do ligante. Muitos processos químicos e físicos ocorrem durante a extração térmica, muitas vezes simultaneamente, como decomposição de espécies orgânicas; interações químicas entre as espécies e a superfície dos pós cerâmicos; transporte de massa dos reagentes, espécies voláteis, produtos de degradação através de poros, e alterações na distribuição do ligante condensado no interior da estrutura porosa do corpo cerâmico (LEWIS, 1997). A desvantagem da técnica é o longo tempo requerido para extração do ligante, pois altas taxas de aquecimento podem provocar defeitos nas peças devido ao aumento da taxa de formação dos gases, que pode gerar o aumento da pressão no interior da peça.

Extração por solvente: envolve imersão da peça em um fluido que dissolve no mínimo um dos componentes do ligante, formando poros através da extração do polímero. Se o solvente for pressurizado, excedendo a condição crítica em que o líquido e vapor são indistinguíveis o processo é chamado de extração subcrítica. Outra variação da extração por solvente é o aquecimento do componente na presença de vapor do solvente.

Extração por leito em pó: A peça injetada é submersa em um molde contendo finas partículas (utiliza-se partículas do mesmo material do pó da mistura) e através de aquecimento os componentes de baixo ponto de fusão do ligante fundem-se e são absorvidos pelas

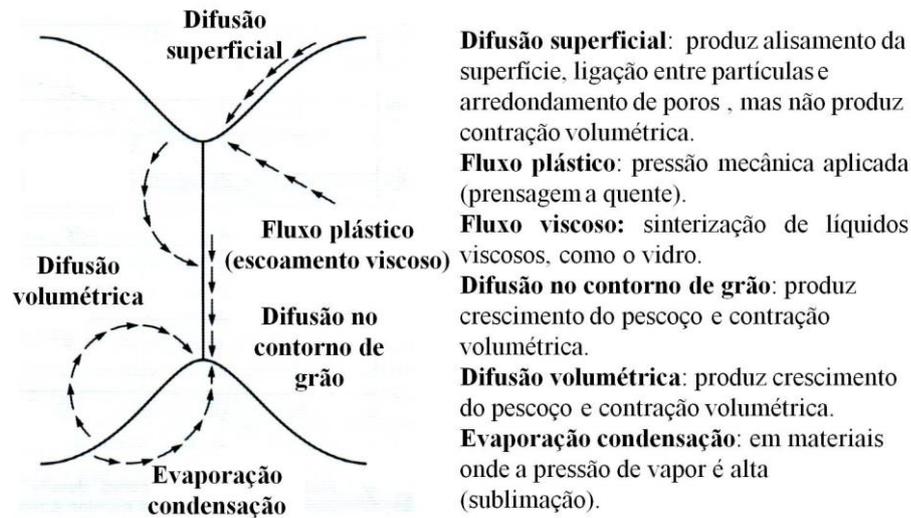
partículas contidas no molde de extração por forças geradas nos capilares existentes entre as partículas contidas neste molde. São aplicadas temperaturas relativamente baixas para que seja removido somente um dos componentes do ligante - o mais volátil - para que o(s) outro(s) componente(s) do ligante garanta a integridade física da peça. O processo é influenciado por diversos fatores, como o comportamento reológico do ligante, tamanho e distribuição de partícula da peça e do pó contido no molde de extração, espessura, compactação e propriedades de superfície da peça injetada (CHEN e HOURNG, 2001, ZORZI et al., 2004).

Extração catalítica: Muito utilizada na extração de ligantes compostos por poliacetais. Neste processo o ligante é parcialmente removido através da despolimerização do POM pela atmosfera contendo vapor de ácido nítrico. As moléculas poliméricas de POM desagregam-se em monômeros de formaldeído, por este motivo a extração é realizada em atmosfera de N₂ e assim poder solubilizar o formaldeído gerado (KRUG et al., 2001). É um processo de extração rápido e reduz consideravelmente o tempo de extração do ligante, porém apresenta alguns inconvenientes como o risco em trabalhar com vapor de ácido e a geração de resíduos tóxicos.

2.8 Sinterização

A sinterização é um processo que ocorre em temperaturas abaixo da temperatura de fusão do material, e consiste na transformação do pó em uma estrutura policristalina através da formação de ligações químicas entre os átomos do material, com a eliminar ou diminuir a porosidade existente no corpo à verde. A força motriz do processo de sinterização é a redução da energia livre total do sistema (RAHAMAN, 2003). O processo de sinterização ocorre através da movimentação dos átomos por difusão através do contorno de grão, na superfície, no volume e por evaporação-condensação, conforme descrito na figura 16.

Figura 16 - Mecanismos de transporte ocorridos no processo de sinterização.

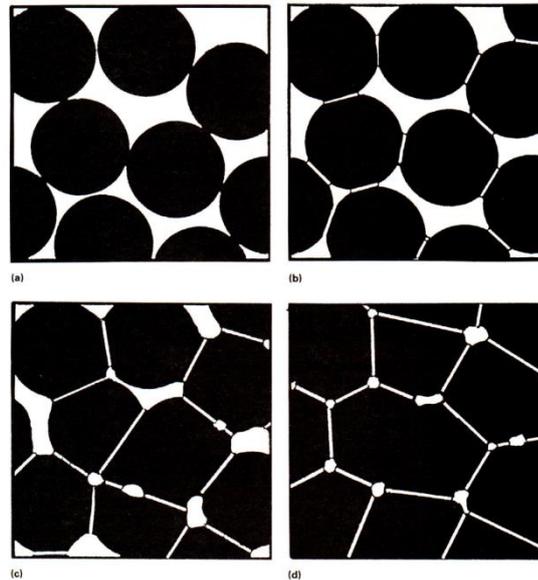


Fonte: GERMAN, 1996.

As principais variáveis que determinam a sinterabilidade e microestrutura de uma peça sinterizada podem ser divididas em duas categorias: variáveis relacionadas ao material e ao processo. As variáveis relacionadas com as matérias-primas (variáveis do material) incluem a composição química, tamanho, distribuição de tamanho e formato do pó, o grau de aglomeração do pó, etc. Estas variáveis influenciam a compressibilidade do pó e sinterização (densificação e crescimento de grão). As variáveis referentes ao processo são temperatura, tempo, pressão, atmosfera, taxa de aquecimento, etc. (KANG, 2005).

O processo de sinterização ocorre basicamente em quatro etapas: formação de contato entre as partículas durante o empacotamento natural das partículas, formação do “pescoço” e crescimento dos poros, densificação com o crescimento do pescoço e as partículas não podem ser mais diferenciadas, isolamento em que há o arredondamento e coalescimento dos poros (figura 17), é a etapa final de sinterização e é influenciada pela temperatura, atmosfera do forno, tempo e composição química do sistema (GERMAN, 1996).

Figura 17 - Etapas do processo de sinterização: a) contato entre as partículas, b) formação de “pescoço” entre as partículas, c) a área de contato entre as partículas aumenta e os poros começam a ser suavizados e d) s poros são fechados e o material alcança a densidade próxima à sua densidade teórica.



Fonte: GERMAN, 1996.

2.9 Defeitos

Muitos defeitos do processo MPI são gerados na etapa de extração do ligante. Acredita-se que o principal fator é a taxa de extração de ligante, assim, grandes esforços têm sido feitos para controlar esta taxa.

Anisotropia: Problemas durante a etapa de mistura dos componentes e moldagem por injeção podem gerar estruturas heterogêneas causando anisotropia nas propriedades da peça final, como por exemplo, variação na expansão térmica conforme posição e orientação. As principais geradoras de anisotropia são (ZHANG et al, 1996):

1. Segregação entre ligante e pó gerando densidade não uniforme,
2. Relaxação da tensão residual,
3. Orientação do ligante,
4. Orientação das partículas.

A retração das peças sinterizadas depende fortemente das propriedades das partículas, geometria do molde e da posição do canal de injeção. Contração anisotrópica promovida por esses fatores podem aumentar a quantidade de defeitos nas peças após sinterizadas, tais como fratura e empenamento.

Superfície côncava: Após moldagem as peças podem apresentar superfície côncava devido à baixa pressão de injeção aplicada durante enchimento do molde. As extremidades, principalmente em cantos retangulares, tendem a solidificar primeiro e pode haver o encolhimento destes cantos. Para amostras moldadas com uma maior pressão, a superfície desses cantos é forçada a ter um bom contato físico com a parede do molde e a pressão aplicada é mantida para assegurar uma transferência de calor mais homogênea da parede do molde para o material (TSENG, 1997).

Vazios na peça injetada: A localização do canal de entrada do material e sua dimensão em relação à geometria e tamanho da peça podem afetar o fluxo de entrada do material no molde e indiretamente alterar a taxa de resfriamento do material. Um projeto do molde em que não é bem posicionado o canal de entrada pode gerar um fluxo turbulento do material ou o material entrar no molde na forma de jatos assim gerando vazios e manchas na superfície da peça injetada (MANGELS e TRELA, 1984).

Linhas de fluxo: O fluxo de material entrando no molde é lento pode gerar linhas de fluxo na peça injetada. Uma solução é aumentar a temperatura de injeção da mistura ou diminuir a velocidade de injeção (MANGELS e TRELA, 1984).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Foi utilizada na mistura alumina em pó (Almatis A 16-SG). As propriedades e composição química do pó especificadas pelo fabricante estão contida no quadro 1.

Quadro 1 – Propriedades da alumina A-16SG.

Propriedade	
Área superficial específica (m ² /g)	8,90
Tamanho de partícula (µm)	0,40
Densidade à verde (g/cm ³)	2,17
Composição química	
Óxido	Teor (%)
Al ₂ O ₃	99,8
Na ₂ O	0,07
Fe ₂ O ₃	0,02
MgO	0,05
SiO ₂	0,03
CaO	0,02

Misturas de Látex (Látex Natural centrifugado 60% Mafer Ind. E Com. De Artefatos de Borracha, Farroupilha - BR), parafina ($T_f = 60 - 62$ °C, Farmaquímica, Porto Alegre - BR), ácido esteárico (Fórmula molecular C₁₈H₃₆O₂, $T_f = 65 - 68$ °C. Vetec, Rio de Janeiro - BR) e peróxido de dicumila (Sigma-Aldrich, 98%), foram utilizados como ligante. A função de cada componente do ligante está descrita no quadro 2.

Quadro 2 - Componentes do ligante.

Componente	Função
Latex (L)	Polímero primário
Parafina (P)	Polímero secundário
Ácido esteárico (AE)	Lubrificante e surfactante
Peróxido de dicumila (PD)	Agente reticulante

Nove sistemas ligantes foram testados, em que variaram-se as concentrações de látex (L) e parafina (P). As proporções em massa entre látex e parafina utilizadas em cada ligante estão especificadas na tabela 1. As concentrações de ácido esteárico (AE) e peróxido de dicumila (PD) mantiveram-se constantes em 11,1 e 5% em massa de ligante,

respectivamente. Foram estudadas misturas com os ligantes citados na tabela 1 com teor de alumina de 45 e 56% em volume.

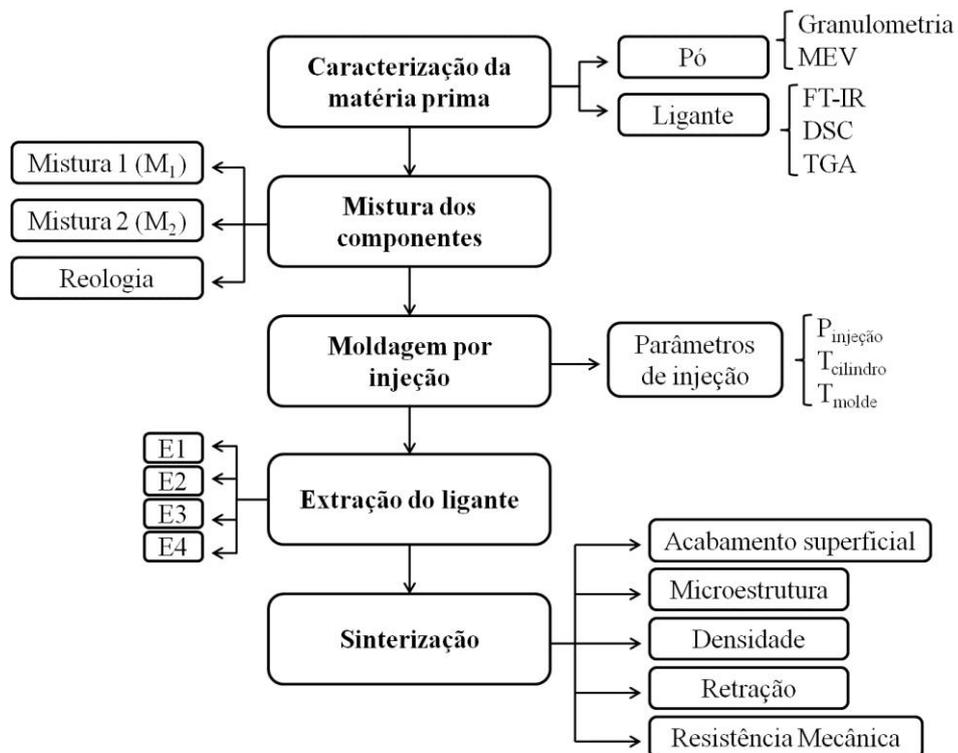
Tabela 1 - Ligantes estudados neste trabalho.

Ligante	Proporção (massa) Látex:Parafina
L7:P1	7:1
L6:P1	6:1
L5:P1	5:1
L4:P1	4:1
L3:P1	3:1
L2:P1	2:1
L1:P1	1:1
L2:P3	2:3
L1:P2	1:2

3.2 Metodologia experimental

As etapas executadas neste trabalho estão ilustradas no fluxograma da figura 18.

Figura 18 - Fluxograma da metodologia experimental.



3.2.1 Caracterização das matérias primas

O tamanho médio e distribuição do tamanho das partículas de alumina foram obtidos através de granulometria a laser (Cilas 1064L). A morfologia das partículas foi analisada pela técnica de microscopia eletrônica de varredura – MEV (Philips XL 30). O índice de Hausner das partículas foi medido com base na norma ASTM B527 (*Standard Test Method for Determination of Tap Density of Metallic Powders and Compounds*).

A análise de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier – FTIR (equipamento Perkin Elmer modelo Spectrum 1000) foi utilizada com o intuito de verificar a presença dos componentes do ligante nas misturas. Utilizou-se o dispositivo FTIR-ATR (reflexão total atenuada) visando facilitar a preparação de amostra, o intervalo de número de onda foi de 600 a 4000 cm^{-1} e o ensaio foi realizado à temperatura ambiente.

A estabilidade térmica dos componentes do ligante foi realizada pelas técnicas de Calorimetria Diferencial de Varredura – DSC (TA Instruments Q20) e Análise Termogravimétrica – TGA (TA Instruments modelo 2050). A análise de DSC foi realizada com a finalidade de identificar as temperaturas de transição térmica, como fusão e transição vítrea. Foi utilizado nitrogênio como gás de purga e duas corridas para cada componente, ambas com taxa de aquecimento de 10°C, a primeira corrida foi efetuada com a fim de eliminar o histórico térmico do material. A análise via TGA foi realizada com a finalidade de estudar as temperaturas de degradação dos componentes do ligante. Foi utilizada taxa de aquecimento de 10°C em atmosfera de nitrogênio e na faixa de temperatura de 30-600°C.

A miscibilidade entre o látex e a parafina foi calculada com base nos dados teóricos destes polímeros. Termodinamicamente pode-se estimar a miscibilidade de uma blenda através da energia livre de Gibbs da mistura:

$$\Delta G_{\text{mis}} = \Delta H_{\text{mis}} + T\Delta S_{\text{mis}} \quad (9)$$

Em que: ΔG_{mis} = Energia livre da mistura,

ΔH_{mis} = Entalpia da mistura,

T = Temperatura (em Kelvin) e

ΔS_{mis} = Entropia da mistura.

A entalpia da mistura foi determinada através do somatório das áreas dos picos de transição obtidos por DSC (Figura 22) do látex e da parafina e para determinar a entropia da mistura foi utilizado o modelo matemático de Flory-Huggins (FRIED, 1995):

$$\Delta S_{\text{mis}} = -R(x_P \ln x_P + x_L \ln x_L) \quad (10)$$

Onde: R = Constante universal dos gases (8,31 J/mol.K);

X_L = fração molar do látex e

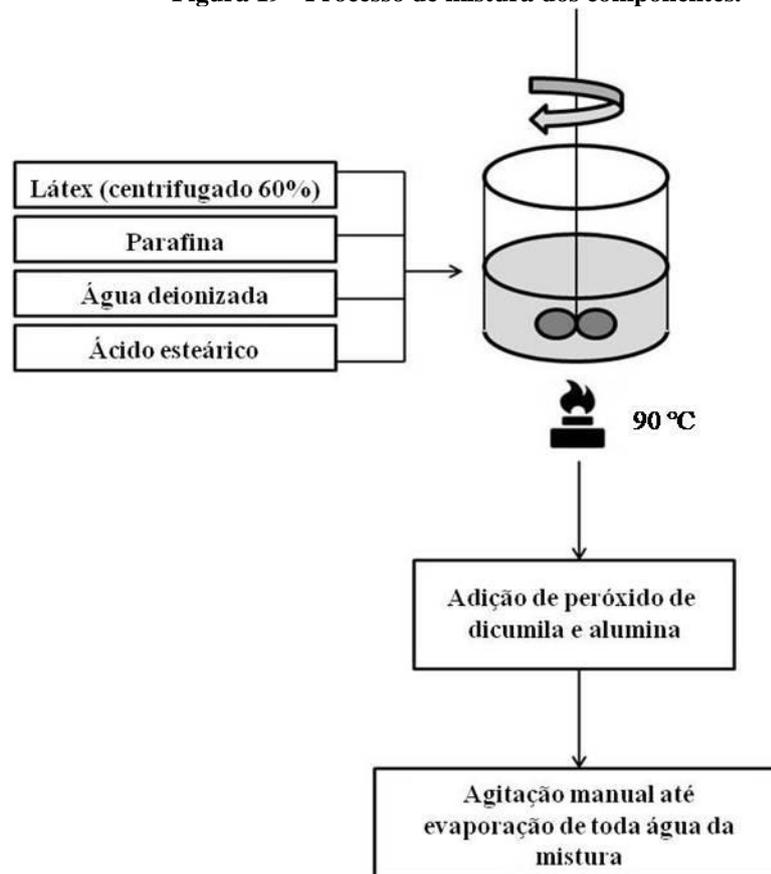
X_P = fração molar da parafina.

Para que os polímeros sejam miscíveis, a energia livre de Gibbs da mistura deve ser negativa ($\Delta G_{\text{mis}} < 0$), caso contrário a mistura é dita imiscível.

3.2.2 Preparação das misturas

A preparação das composições foi realizada por duas rotas. No primeiro método misturou-se, sob agitação e aquecimento, os polímeros látex e parafina, ácido esteárico e água deionizada e destilada (para cada 0,7573g de látex é adicionado aproximadamente 3 ml de água). Após toda a parafina e o ácido esteárico fundirem foi adicionado peróxido de dicumila e após homogeneização completa verteu-se a alumina. As misturas foram agitadas manualmente até a remoção de quase toda água contida nesta. Após as misturas foram mantidas por 48h em estufa a temperatura de 37°C para remoção da água remanescente. A figura 19 mostra as etapas do primeiro método de mistura dos componentes da mistura.

Figura 19 - Processo de mistura dos componentes.



O segundo método é similar ao primeiro, em que são executadas todas as etapas do primeiro método, porém após as composições são remisturadas em um misturador de rolos (MH Equipamentos).

Com a finalidade de facilitar a nomenclatura das amostras, o primeiro método de mistura será denominado pela sigla M_1 e o segundo por M_2 . O método de mistura M_2 foi aplicado somente nas misturas contendo 56% v/v, pois este método foi estipulado ao trabalho após os ensaios de caracterização das amostras contendo 45% v/v, em que se observou que era necessário o aumento do teor de pó.

As misturas contendo 45% v/v de alumina foram obtidas somente pelo método de mistura M_1 , pois como será demonstrado ao longo deste trabalho, as propriedades das misturas contendo 56% em vol. de alumina foram superiores às de 45% em vol. O quadro 3 apresenta as variações estudadas, tais são: ligante, concentração de alumina e método de mistura. Para cada amostra foram produzidas cinco réplicas com o objetivo de minimizar possíveis erros.

Quadro 3 - Amostras estudadas.

Grupo de amostras	Teor de alumina (% vol.)	Ligante	Amostra
A45	45	L7:P1	A45 (L7:P1)
		L6:P1	A45 (L6:P1)
		L5:P1	A45 (L5:P1)
		L4:P1	A45 (L4:P1)
		L3:P1	A45 (L3:P1)
		L2:P1	A45 (L2:P1)
		L1:P1	A45 (L1:P1)
		L2:P3	A45 (L2:P3)
		L1:P2	A45 (L1:P2)
A56-M ₁	56 Mistura 1 (M ₁)	L7:P1	A56 (L7:P1) M ₁
		L6:P1	A56 (L6:P1) M ₁
		L5:P1	A56 (L5:P1) M ₁
		L4:P1	A56 (L4:P1) M ₁
		L3:P1	A56 (L3:P1) M ₁
		L2:P1	A56 (L2:P1) M ₁
		L1:P1	A56 (L1:P1) M ₁
		L2:P3	A56 (L2:P3) M ₁
		L1:P2	A56 (L1:P2) M ₁
A56-M ₂	56 Mistura 2 (M ₂)	L3:P1	A56 (L3:P1) M ₂
		L2:P1	A56 (L2:P1) M ₂
		L1:P1	A56 (L1:P1) M ₂
		L2:P3	A56 (L2:P3) M ₂
		L1:P2	A56 (L1:P2) M ₂

Para determinar o comportamento reológico das misturas foi utilizado um reômetro capilar (Rheomix, CEAST). A relação entre o diâmetro (D) e comprimento (L) do capilar utilizado foi de $L/D = 30$. A temperatura do ensaio foi de 70°C, idêntica à empregada no cilindro na etapa de moldagem por injeção das amostras. A taxa de cisalhamento analisada foi de 30-5000 s^{-1} .

3.2.3 Moldagem por injeção

As amostras foram injetadas em uma injetora de pistão de bancada (Haake II, Thermo Scientific). O tempo de injeção e tempo de recalque manteve-se em 30 e 10s para todas as misturas. Esses tempos foram selecionados com base em testes preliminares em que se avaliou a integridade da superfície da peça moldada e a facilidade de sua remoção do molde. A pressão de recalque utilizada foi estipulada em aproximadamente 56% do valor da pressão de injeção.

Os parâmetros de injeção para as composições contendo 45% em vol. de alumina mantiveram-se constantes (tabela 2) e os parâmetros para as composições contendo 56% em vol. foram obtidos experimentalmente (página 49). O estudo experimental dos parâmetros de injeção foi realizado em uma etapa posterior à obtenção das amostras A45.

Tabela 2 - Parâmetros de injeção utilizados nas amostras A45.

$P_{\text{injeção}}$ (bar)	P_{recalque} (bar)	T_{cilindro} (°C)	T_{molde} (°C)	$t_{\text{injeção}}$ (s)	t_{recalque} (s)
500	300	110	160	30	10

Para determinar da influencia da concentração de pó nas densidades das peças injetadas foram injetadas amostras com diferentes concentrações de alumina, de 27, 35, 45, 50 e 56% em volume e para cada volume foram injetadas cinco réplicas para analisar a influencia da concentração de pó na densidade das peças injetadas. A densidade foi determinada com base na norma ASTM C373 (*Standard Test Method for Water Absorption, Bulk Density, Apparent Porosity, and Apparent Specific Gravity of Fired Whiteware Products*).

3.2.4 Extração do ligante e sinterização

Quatro taxas de aquecimento distintas (página 52) foram avaliadas na extração térmica do ligante em ar (forno Sanchis). Após a extração do ligante as amostras foram pré sinterizadas à temperatura de 1000 °C por 1h. A sinterização das amostras foi realizada à temperatura de 1650°C (Forno Inti/Maitec MEV - 1700/V) e tempo de permanência de 1h.

3.2.5 Caracterização das amostras sinterizadas

Os defeitos superficiais foram observados visualmente com o auxílio de um estereoscópio (Metrimpex Hungary/PZO-Labimax).

A densidade das amostras sinterizadas foi determinada pelo método de imersão de Arquimedes, conforme descrita na norma ASTM C373 (Standard Test Method for Water Absorption, Bulk Density, Apparent Porosity, and Apparent Specific Gravity of Fired Whiteware Products).

A retração linear e volumétrica foi obtida a partir das dimensões das amostras injetadas e sinterizadas mensuradas com o auxílio de um paquímetro digital. O volume das amostras injetadas e sinterizadas foi calculado através do *software* SolidWorks®.

A resistência à flexão das amostras de aluminas sinterizadas foi determinada pelo método de flexão a quatro pontos, conforme especificado na norma ASTM C1161 (*Standard Test Method for Flexural Strength of Advanced Ceramics at Ambient Temperature*). Para isso, contou-se com um equipamento de ensaio mecânico universal (Instron modelo 3369), com célula de carga de 2 Kg. Usou-se um deslocamento vertical de $0,2 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$.

A microestrutura e superfície de fratura das amostras foram analisadas em um microscópio eletrônico de varredura - MEV (Hitachi modelo TM-3000). Em algumas superfícies de fratura foi realizada análise de identificação dos elementos químicos presentes através da técnica de energia dispersiva de raios X – EDS (SwiftED 3000) em que o equipamento é acoplado ao MEV.

Para revelar a microestrutura, as amostras foram cortadas e lixadas inicialmente com lixas 200, 330, 600 e 1200 e, em seguida, polidas com pasta de diamante de 3, 1 e $0,25 \mu\text{m}$ por um período de 15 minutos cada. Os contornos dos grãos foram revelados submetendo-se as amostras ao tratamento térmico em um forno (Inti/Maitec MEV - 1700/V) a 1500°C por 20 minutos.

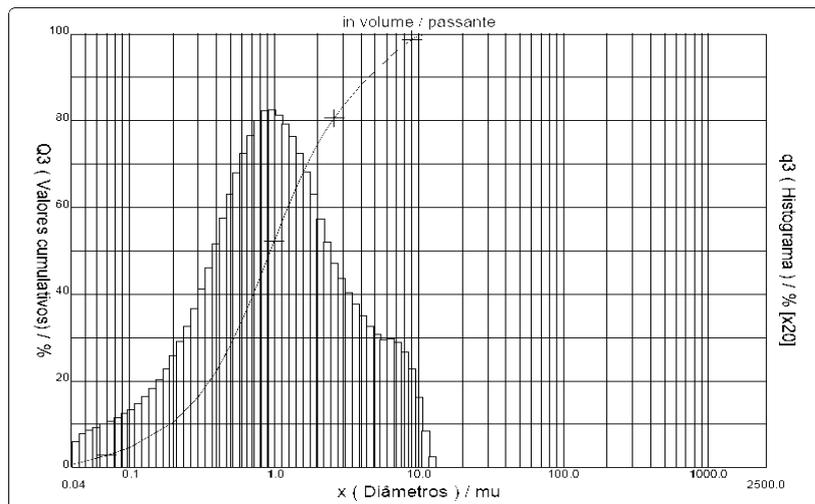
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Matérias primas

4.1.1 Alumina

O tamanho e formato das partículas têm influência direta em todas as etapas do processo MPI, desde a viscosidade da mistura até a densidade final das peças. De acordo com a análise de granulometria a laser as partículas de alumina apresentaram diâmetro médio de $1,71 \mu\text{m}$, D50 de $0,94 \mu\text{m}$ e D90 de $4,51 \mu\text{m}$ e distribuição monomodal de partícula (figura 20). De acordo com os dados fornecidos pelo fabricante, o tamanho D50 é de $0,4 \mu\text{m}$ e D90 de $1,5 \mu\text{m}$.

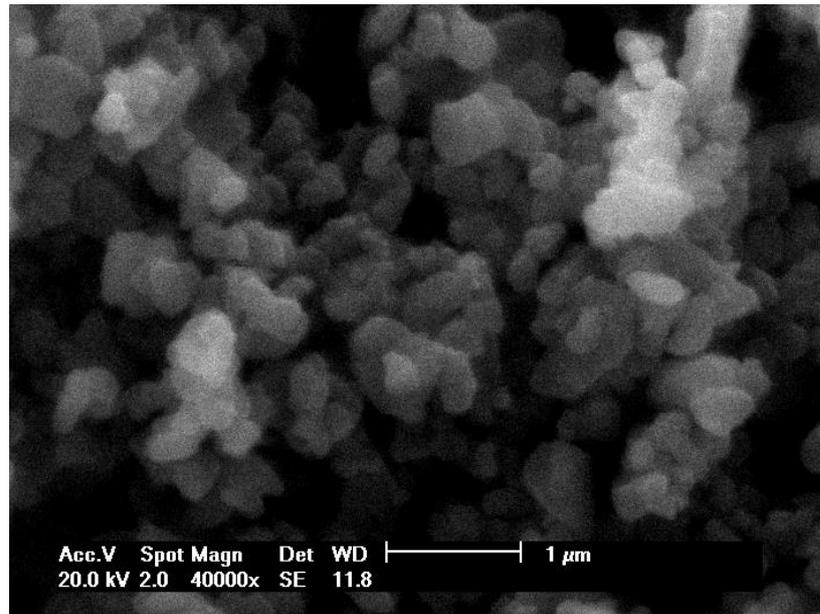
Figura 20 - Distribuição de tamanho de partícula da alumina A16-SG.



O formato e tamanho das partículas foram analisados pela imagem gerada pela técnica de MEV, apresentada na figura 21. Pode-se observar formato irregular das partículas e tamanho de partícula bem inferior ao constatado pela análise de granulometria à *laser* realizado neste estudo, porém condizente com os dados de granulometria fornecidos pelo fabricante. Uma possível causa para esta discrepância pode ser devido à formação de aglomerados durante a análise de granulometria.

O índice de Hausner para as partículas de alumina A16-SG foi de 1,318, que significa que este possui baixa fluidez.

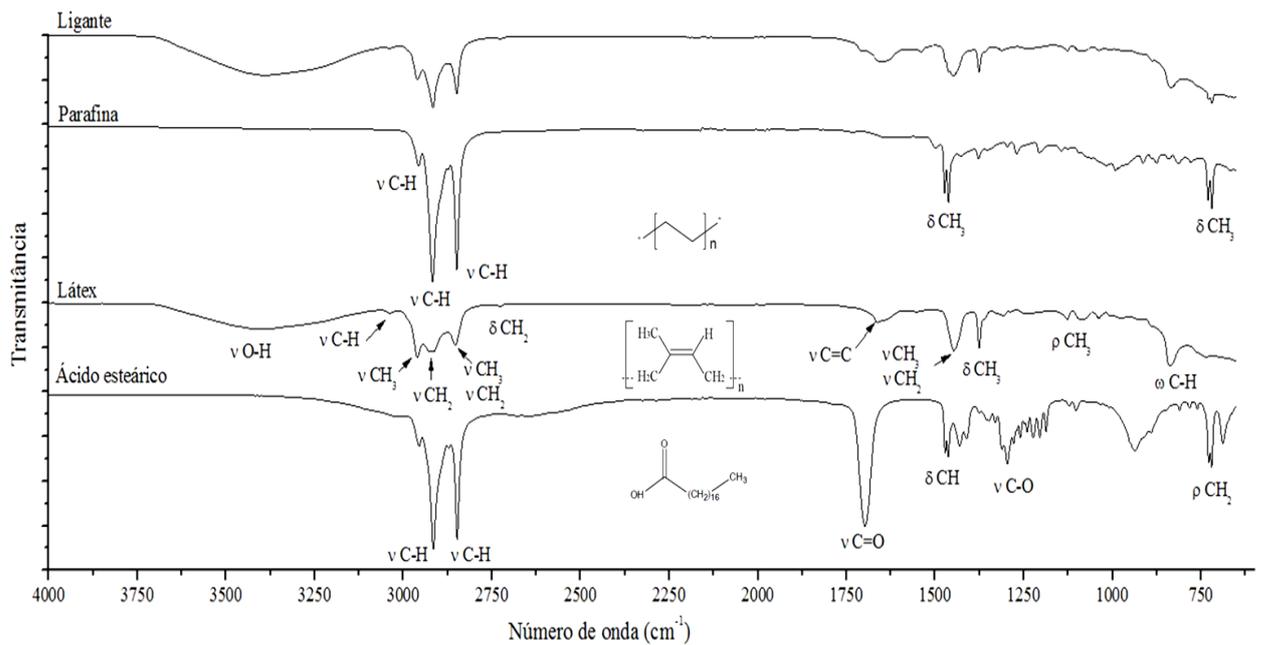
Figura 21 - Formato das partículas da alumina A16-SG.



4.1.2 Componentes do ligante

A identificação dos componentes do ligante nas misturas foi realizada através da análise de espectroscopia por infravermelho (figura 22).

Figura 22 - Espectros de absorção no infravermelho dos componentes e do ligante.



Observaram-se as bandas de absorção no espectro da parafina em 2960, 2920 e em 2846 cm^{-1} referente ao estiramento (*stretching* - ν) das ligações C-H e entre 1460-1470 cm^{-1} há dois picos, que ocorrem também entre 715-732 cm^{-1} e são relacionadas à vibração tipo balanço (*scissoring* - δ) dos grupos CH_2 .

O látex apresentou uma larga banda na faixa de 3100-3600 cm^{-1} devido à umidade remanescente na borracha. Uma banda de baixa intensidade em 3038 cm^{-1} atribuída ao estiramento da ligação C-H, as bandas em 2960, 2850 e 1440 cm^{-1} referente ao estiramento, em 1376 cm^{-1} a vibração tipo balanço das ligações CH_3 , as bandas em 2920, 2850 e 1440 cm^{-1} associadas ao estiramento da ligação CH_2 , em 2724 cm^{-1} a vibração tipo balanço e em 1130 cm^{-1} à vibração de torção (*rocking* - ρ) das ligações CH_2 . A banda de absorção 1664 cm^{-1} é referente ao estiramento da ligação C=C e em 836 cm^{-1} à vibração tipo balanço fora do plano das ligações C-H (*wagging* - ω).

O ácido esteárico apresentou bandas de absorção em 2920 e 2850 cm^{-1} atribuída ao estiramento e em 1460-1475 cm^{-1} à vibração tipo balanço das ligações C-H. Em 1700 cm^{-1} há a banda de estiramento das ligações C=O, em 1300 cm^{-1} ao estiramento das ligações C-O e em 713-728 cm^{-1} a vibração tipo balanço das ligações CH_2 .

As curvas dos espectros de infravermelho foram idênticas para todos os ligantes, não havendo diferença entre as bandas e as intensidades destas. Portanto foi exposta, na figura 21, uma única curva referente aos ligantes utilizados. Os picos em 2960, 2920 e 2850 cm^{-1} no ligante está relacionado com as bandas ν C-H, ν CH_2 e ν CH_3 do látex, ν C-H da parafina e do ácido esteárico. A larga banda de baixa intensidade entre 1650-1700 cm^{-1} é associada à ligação ν C=C do látex e a ν C=O do ácido esteárico. A banda em 1450 cm^{-1} pode ser relacionada com as bandas das ligações δ CH_3 da parafina e as ν CH_2 e ν CH_3 do látex. O pico em 1370 cm^{-1} é atribuído à ligação δ CH_3 do látex e a banda em 838 cm^{-1} referente à ligação ω C-H do látex. Em 714 e 722 há duas sutis bandas associadas às ligações δ CH_3 da parafina e ρ CH_2 do ácido esteárico. A tabela 3 contém a identificação resumida dos picos e bandas apresentados nos espectros.

Tabela 3 –Identificação dos espectros de infravermelho da figura 22.

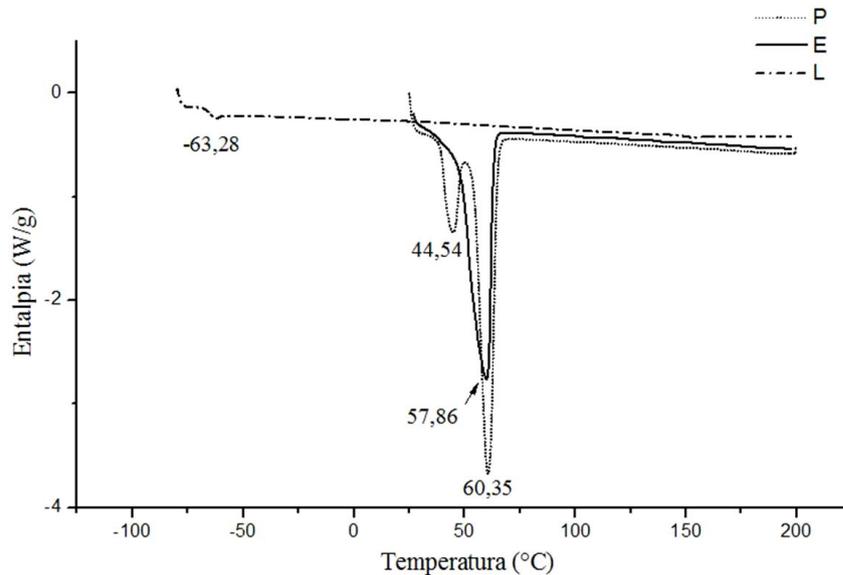
Componente	Ligação	Número de onda (cm ⁻¹)
Parafina	v C-H	2960, 2920 e 2846
Parafina	δ CH ₂	1460-1470 e 715-732
Látex	O-H	3100-3600
Látex	v C-H	3038
Látex	v CH ₂	2960, 2850 e 1440
Látex	δ CH ₃	1376
Látex	δ CH ₂	2724
Látex	v C=C	1664
Látex	ω C-H	836
Ácido esteárico	v C-H	2920 e 2850
Ácido esteárico	δ C-H	1460-1475
Ácido esteárico	v C=C	1700
Ácido esteárico	v C-O	1300
Ácido esteárico	δ CH ₂	713-728
Ligante	v C-H, v CH ₂ e v CH ₃ (L),v C-H (P e AE)	2960, 2920 e 2850
Ligante	v C=C (L) e v C=O (AE),	1650-1700
Ligante	δ CH ₃ (P), v CH ₂ e v CH ₃ (L)	1450
Ligante	δ CH ₃ (L)	1370
Ligante	ω C-H (L)	838
Ligante	δ CH ₃ (P) e ρ CH ₂ (AE)	714 e 722
L= Látex	P=Parafina	AE= Ácido esteárico

De acordo com a identificação das bandas de absorção presentes na curva do espectro de infravermelho do ligante todas as bandas de absorção atribuídas ao látex e à parafina estão presentes no ligante, algumas bandas do ácido esteárico foram suprimidas no espectro do ligante. O ácido esteárico não apresenta todas as bandas provavelmente devido ao teor reduzido no ligante (11,1%) em relação aos outros componentes. A presença de todas as bandas e o não surgimento de outras demonstra que os materiais apenas se dispersaram na composição, não havendo reações químicas entre os componentes.

A análise de Calorimetria diferencial exploratória (DSC) forneceu as temperaturas de transição física de cada um dos constituintes. As curvas de DSC estão apresentadas na figura 23. O látex (L) apresenta um pico endotérmico de segunda ordem na temperatura de -63,28 °C, referente à temperatura de transição vítrea (T_g) do poliisopreno. O ácido esteárico (E) apresentou um pico endotérmico de primeira ordem em 57, 86 °C referente à fusão do componente. A parafina (P) apresentou dois picos em 44,54 e 60,35 °C relativos à fusão do

componente. A presença de dois picos pode estar relacionada com a polidispersão da parafina (OLIVEIRA, 2004).

Figura 23 - Curvas DSC dos componentes do ligante (P=Parafina, E=Ácido esteárico e L=Látex).



A miscibilidade da mistura entre o látex e a parafina foi calculada a partir da equação 9. Foi obtida a equação da energia livre de Gibbs em função da temperatura:

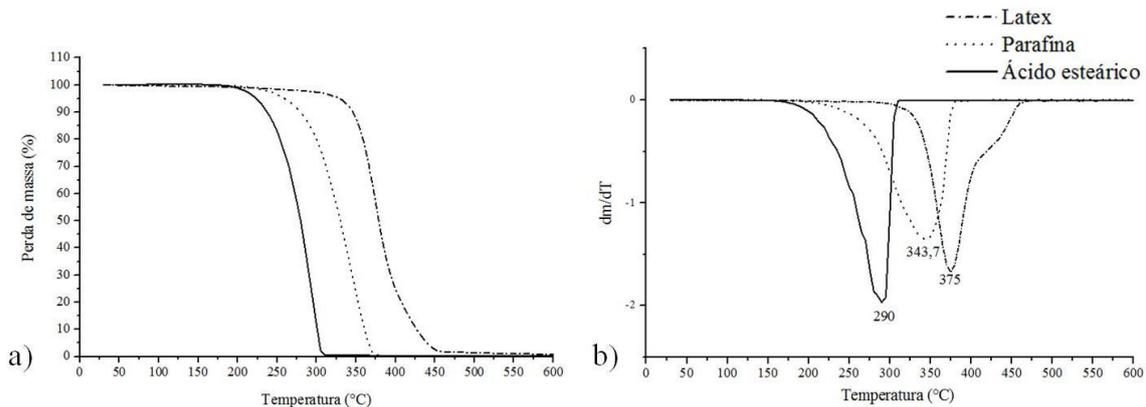
$$\Delta G_{\text{mis}} = 30,05621 + T \cdot 0,03414 \quad (11)$$

De acordo com a equação 11, a energia livre de Gibbs será positiva independente da temperatura ($\Delta G_{\text{mis}} > 0$), isto significa que a mistura entre o látex e a parafina é imiscível para qualquer temperatura adotada.

As curvas de TGA/DTG (Derivadas das curvas de TGA) de cada componente do ligante (figura 24) mostraram que o ligante é termicamente estável até a temperatura de 160°C, temperatura de início da perda de massa do ácido esteárico. A partir dos pontos de inflexão das curvas derivadas (DTG) pode-se observar que o pico máximo de sua degradação em 290 °C, com término em 315°C. Em 200°C ocorre o início da perda de massa da parafina e taxa máxima de degradação em 345°C e término em 385°C. A perda de massa do látex inicia em 285°C e em 375°C essa perda alcança taxa máxima e em 475°C há perda total do material. A perda de massa de todos os componentes do ligante abrange uma ampla faixa de

temperatura, uma característica interessante, pois significa que o material orgânico é liberado aos poucos (WOODTHORPE, J. *et al.*, 1989), sem geração abrupta de produtos de decomposição gasosos, que causaria um aumento na pressão interna dos gases no interior da peça e assim podendo ocasionar trincas e fraturas.

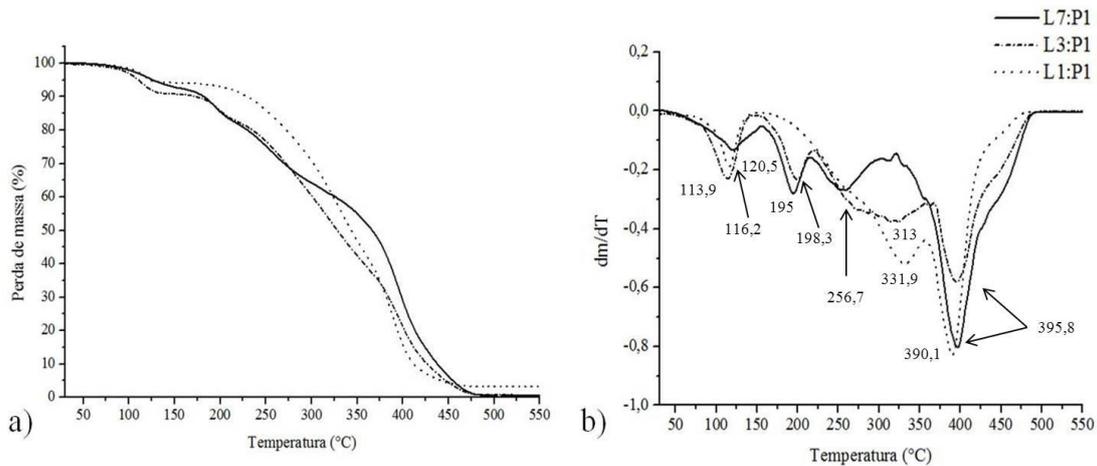
Figura 24 - a) Curvas TGA dos componentes do ligante e b) Derivadas das curvas TGA.



Foi realizada análise de TGA/DTG de todos os ligantes estudados, entretanto é apresentado na figura 25 as curvas de TGA/DTG somente dos ligantes L7:P1, L3:P1 e L1:P1 pois os ligantes L6:P1 e L5:P1 apresentaram curvas à do ligante L7:P1, assim como os ligantes L4:P1 e L2:P1 em relação ao L3:P1 e os ligantes L2:P3 e L1:P2 em relação ao L1:P1.

Pode-se observar pelos pontos de inflexão das curvas de DTG que todos os ligantes apresentaram degradação acentuada nas temperaturas entre 113,9 - 120,5 °C, possivelmente referente à perda umidade presente nos ligantes, em 390,1 – 395,8 °C, referente aos produtos de degradação do látex. Porém na faixa de 195 – 198 °C os ligantes L7:P1 e L3:P1 apresentaram acentuada degradação enquanto a curva do L1:P1 manteve-se estável até aproximadamente 200 °C e a partir desta temperatura tem perda gradual de massa até 331,9 °C, onde a perda de massa é acentuada. O teor elevado de parafina neste ligante pode ter proporcionado este comportamento, com a liberação gradual dos produtos de decomposição da parafina.

Figura 25 - a) Curvas TGA dos ligantes L7:P1, L3:P1 e L1:P1 e b) Derivada das curvas de TGA dos ligantes.



4.2 Moldagem por injeção

Os parâmetros mínimos de injeção das misturas, que permitiram a conformação completa de corpos de prova, estão descritos na tabela 4.

O teor de parafina e látex teve grande influência nos parâmetros de injeção. Como pode ser visto nas curvas reológicas das misturas A56 (L1:P1), A56 (L2:P3) e A56 (L1:P2) (pg. 76), confirmado pelos parâmetros de injeção utilizados na moldagem das misturas e citado pela literatura (HARIMA, 2009), o aumento da concentração de parafina no ligante provoca alterações no comportamento reológico das misturas, reduzindo a viscosidade destas. Portanto, menores valores de pressões de injeção foram utilizados na fabricação das amostras contendo altas concentrações de parafina. O método de mistura igualmente influenciou na reologia e conseqüentemente nos parâmetros de injeção. As misturas obtidas pelo método M_2 apresentaram baixa viscosidade aparente e foi possível injetar a amostra A56 (L1:P2) M_2 com pressão de injeção de 20 bar, a menor obtida.

As misturas com proporção de parafina maior ou igual ao de látex foram possíveis de serem processadas com menor temperatura no cilindro, de 70°C, que representa uma vantagem em relação às outras misturas, pois a mistura pode ter um tempo de permanência no cilindro maior do que as que necessitam temperatura mais elevada, devido à cinética de

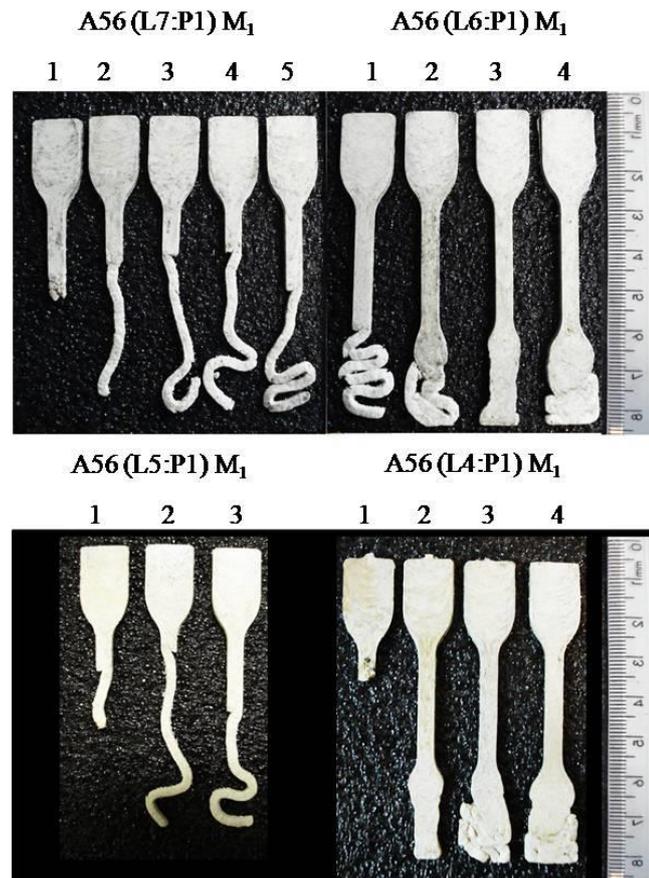
entrecruzamento da borracha natural, pois o tempo de indução é dependente da temperatura de processamento e taxa de aquecimento, sendo inversamente proporcional a taxa de aquecimento (ISAYEV e WAN, 1998). Assim a mistura pode permanecer no cilindro em um intervalo de tempo maior do que as misturas contendo proporção de borracha natural maior.

Tabela 4 – Parâmetros de injeção utilizados na moldagem por injeção.

Amostra	P_{injeção} (bar)	P_{recalque}(bar)	T_{cilindro} (°C)	T_{molde} (°C)
A56 (L7:P1) M₁	-	-	-	-
A56 (L6:P1) M₁	-	-	-	-
A56 (L5:P1) M₁	-	-	-	-
A56 (L4:P1) M₁	-	-	-	-
A56 (L3:P1) M₁	750	520	110	160
A56 (L2:P1) M₁	600	420	110	160
A56 (L1:P1) M₁	300	210	70	150
A56 (L2:P3) M₁	300	140	70	150
A56 (L1:P2) M₁	200	100	70	150
A56 (L3:P1) M₂	150	210	110	160
A56 (L2:P1) M₂	300	210	110	160
A56 (L1:P1) M₂	150	100	70	150
A56 (L2:P3) M₂	150	100	70	150
A56 (L1:P2) M₂	20	10	70	150

As misturas A56 (L7:P1) M₁, A56 (L6:P1) M₁, A56 (L5:P1) M₁ E A56 (L4:P1) M₁ não apresentaram boa injetabilidade com os parâmetros de injeção utilizados, isto é, o molde não foi completamente preenchido durante o processo de moldagem por injeção devido à baixa fluidez das misturas, conforme pode ser visualizado na figura 26. Os parâmetros de moldagem por injeção adotados para cada amostra da figura 26 estão descritos no quadro 4. O canal de injeção foi removido de algumas peças e sua localização é na região superior e central.

Figura 26 - Amostras a) A56 (L7:P1) M₁, b) A56 (L6:P1) M₁, c) A56 (L5:P1) M₁ e d) A56 (L4:P1) M₁.



Quadro 4 - Parâmetros de injeção utilizados na confecção das amostras da figura 26.

Mistura	Amostra	P _{injeção} (bar)	P _{recalque} (bar)	T _{cilindro} (°C)	T _{molde} (°C)
A56 (L7:P1)	1	600	420	110	160
	2	700	490	110	160
	3	800	560	110	160
	4	900	630	110	160
	5	1000	700	110	160
A56 (L6:P1)	1	600	420	110	160
	2	750	530	110	160
	3	900	630	110	160
	4	1000	700	110	160
A56 (L5:P1)	1	600	420	110	160
	2	860	600	110	160
	3	1000	700	110	160
A56 (L4:P1)	1	600	420	110	160
	2	750	530	110	160
	3	900	630	110	160
	4	1000	700	110	160

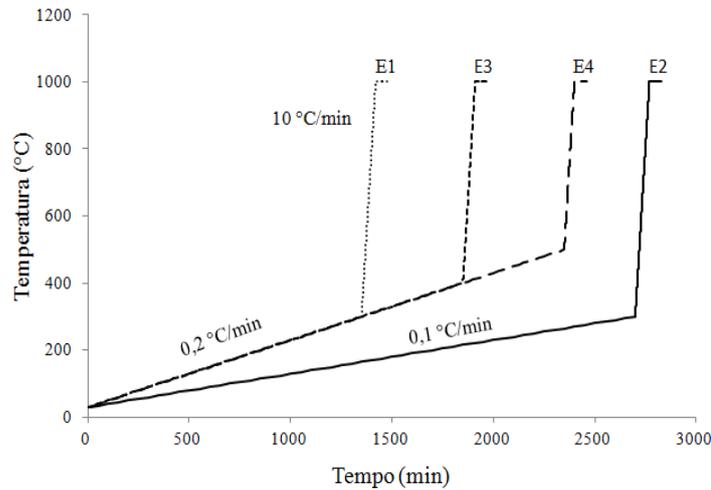
Vale ressaltar que não foi utilizada temperaturas do cilindro superiores a 110 °C, pois acima desta temperatura ocorre a vulcanização do material. Uma vantagem ao ter utilizado um ligante contendo um polímero elastomérico foi a facilidade em remover as peças injetadas do molde, pois o látex proporcionou flexibilidade à peça.

4.3 Extração do ligante

As taxas de aquecimento utilizadas neste trabalho para extração do ligante foram selecionadas a partir da análise do comportamento térmico dos componentes do ligante e, por isso, é apresentada fora do item Materiais e Métodos. A figura 27 mostra as extrações térmicas estudadas. Em todas as extrações a temperatura inicial foi de 30°C e após alcançar a temperatura de estudo da extração do ligante houve um patamar nesta temperatura durante 10min e finalmente as amostras foram aquecidas, a taxa de aquecimento de 10°C/min, até a temperatura de pré-sinterização de 1000°C e permaneceram por 60 min.

Inicialmente avaliou-se o comportamento da taxa de aquecimento até a temperatura de 300 °C, temperatura em que praticamente todo o ácido esteárico é removido. A curva E1 utilizou taxa de aquecimento de 0,2 °C/min e a curva E2 0,1 °C/min. O tempo consumido na extração E1 foi de 24,6 h e na E2 foi de 47,16 h. A curva E3 a extração do ligante ocorreu até 400 °C, temperatura em que, além do ácido esteárico, a parafina foi totalmente extraída e a curva E4 a extração foi até 500 °C, nesta temperatura todos os constituintes do ligante, de acordo com as curvas de TGA, são degradados. A taxa de extração escolhida para extração do ligante nas curvas E3 e E4 foi de 0,2°C/min com o intuito de minimizar o tempo requerido no processo.

Figura 27 - Taxas de aquecimento das extrações térmicas dos ligantes.

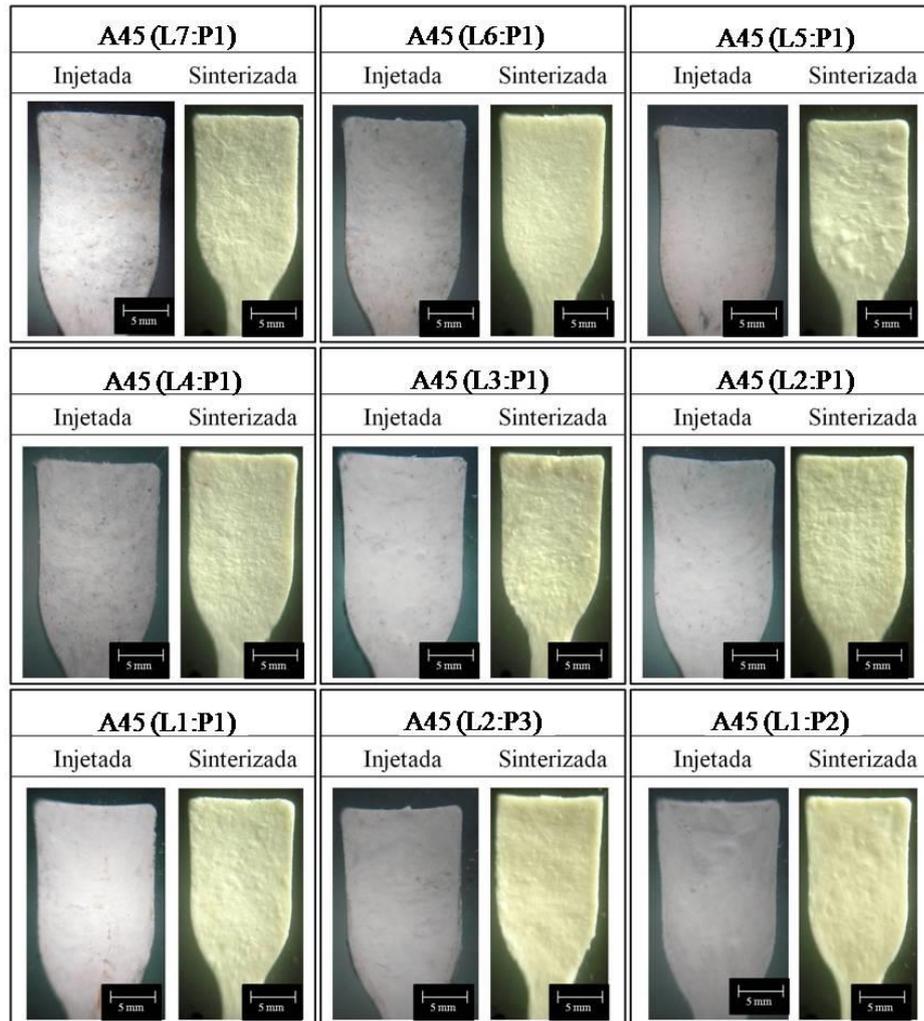


Todas as amostras após pré-sinterização mantiveram seu formato inicial, não havendo peças fraturadas. Algumas amostras apresentaram fissuras e defeitos superficiais gerados na extração do ligante que serão discutidos no próximo item.

4.4 Acabamento superficial

Após sinterização das amostras foi realizada inspeção visual da superfície das amostras com a finalidade de observar a regularidade da superfície, presença de trincas, bolhas e rugosidade superficial. A figura 28 mostra as imagens das superfícies das amostras obtidas a partir de ligantes contendo 45% em volume de alumina. O aspecto visual das amostras não variou com a extração térmica do ligante.

Figura 28 - Superfície das amostras A60 injetadas e sinterizadas.

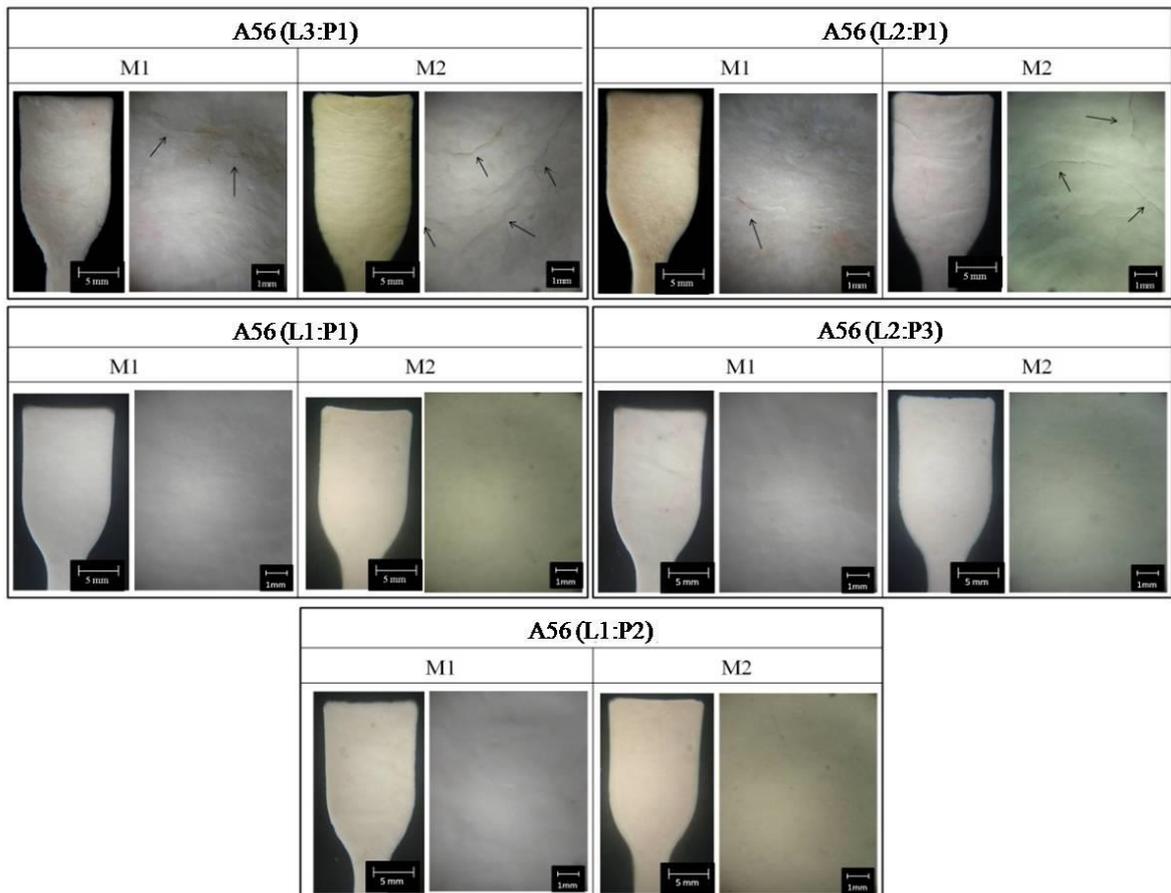


Todas as amostras parecem deformadas na região superior das imagens (figura 28 e 29) devido à concavidade da lente utilizada na captação das imagens, este defeito não é inerente às amostras e sim a um efeito de imagem. A superfície de todas as amostras A45 sinterizadas apresentou-se rugosa. Esta rugosidade foi gerada durante o processo de extração do ligante, pois, conforme demonstrado na figura 28, todas as amostras injetadas apresentaram superfície lisa. Todas as amostras contendo 45% de alumina sujeitas às quatro curvas de extração do ligante apresentaram superfície rugosa, não havendo diferença superficial entre as amostras de uma mesma composição. Pode-se observar que esta rugosidade tende a diminuir com a mudança do ligante, em que o aumento da proporção de parafina no ligante gera peças com superfície menos rugosa. Estas imperfeições superficiais surgiram durante a etapa de extração do ligante, pois a superfície das amostras, depois de

injetadas, apresentou-se lisa. As amostras A56-M₁ e A56-M₂ (figura 29) apresentaram diferenças superficiais com a variação do ligante utilizado. As amostras A56 (L3:P1) M₁, A56 (L2:P1) M₁, A56 (L3:P1) M₂ e A56 (L2:P1) M₂ sinterizadas apresentaram trincas superficiais (indicadas pelas setas na figura 29). Estas trincas surgiram, assim como nas amostras A60, após a extração do ligante. A presença de rachaduras nestas amostras indica que as remoções térmicas realizadas foram inadequadas (LEWIS, 1997).

As amostras contendo parafina em proporção igual ou superior à de borracha natural (amostras A56 (L1:P1) M₁, A56 (L2:P3) M₁, A56 (L1:P2) M₁, A56 (L1:P1) M₂, A56 (L2:P3) M₂, e A70 (L1:P2) M₂) apresentaram superfície sem defeitos ou irregularidades. O método de mistura dos componentes não influenciou no acabamento superficial das amostras.

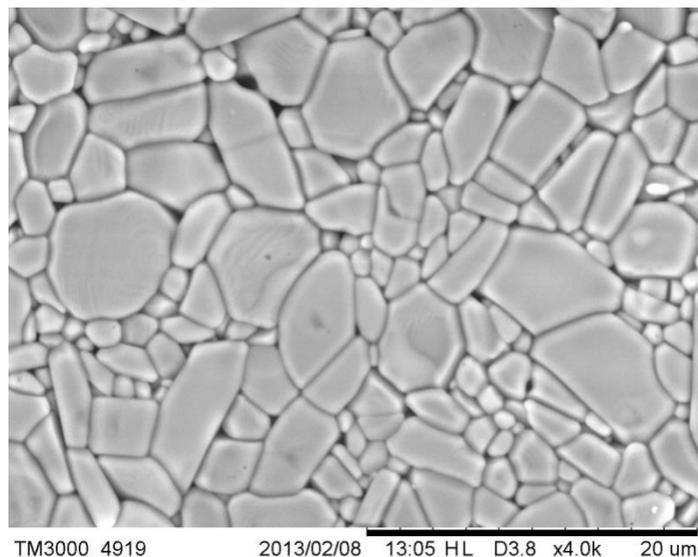
Figura 29 - Superfície das amostras sinterizadas A56-M1 E A56-M2.



4.5 Análise Microestrutural

A microestrutura influencia significativamente as propriedades finais do material. A presença de poros, falhas, tamanho de grão e impurezas são alguns aspectos inspecionados através da análise de microestrutura em um material monofásico, como neste caso. Não houve variação de tamanho de grão das amostras sinterizadas obtidas com as misturas contendo 45% e 56% em vol. de pó. A mudança do ligante também não influenciou no tamanho de grão. O valor médio de tamanho de grão encontrado foi de $3,27 \pm 0,09 \mu\text{m}$, a microestrutura da amostra A56 (L1:P2) M₁ está na figura 30, exemplificado o tipo de resultado obtido em todas as amostras. Este valor de tamanho de partícula condiz com valores encontrados na literatura (quadro 5, pag. 73).

Figura 30 - Microestrutura da amostra A56 (L1:P2) M₁.



A região de fratura das amostras sinterizadas foi analisada. A figura 31 mostra as amostras A45 (L7:P1), A45 (L6:P1), A45 (L5:P1) e A45 (L4:P1). Todas estas amostras apresentaram grandes inclusões, identificadas pelos numerais de 1 a 4 na figura 31. A análise de EDS (*Energy-dispersive X-ray spectroscopy*) identificou altas concentrações de carbono nessas inclusões, conforme pode ser visto no gráfico da figura 32 e tabela 5.

Figura 31 - Região de fratura das amostras a) A45 (L7:P1), b) A45 (L6:P1), c) A45 (L5:P1) e d) A45 (L4:P1).

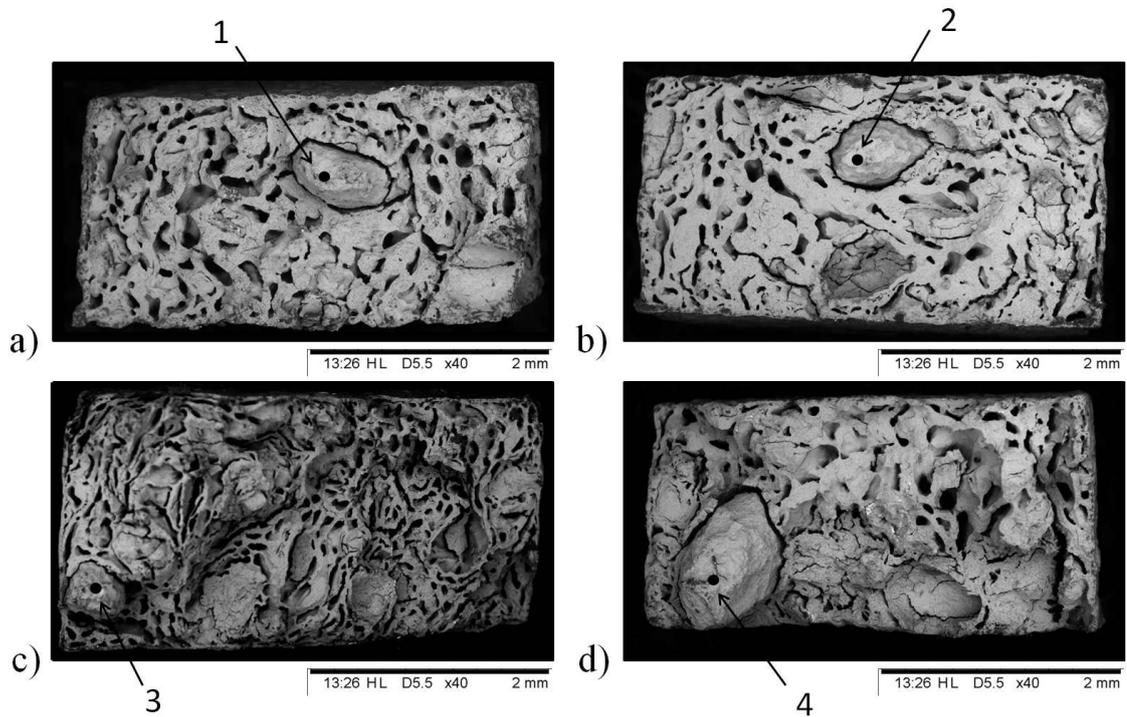


Figura 32 - Análise por EDS das inclusões 1, 2, 3 e 4 presentes na microestrutura das amostras da figura 31.

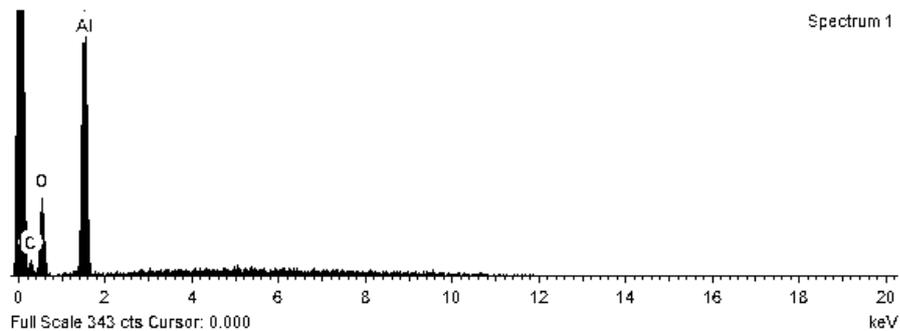


Tabela 5 – Teor dos elementos das inclusões 1, 2, 3 e 4 presentes na microestrutura das amostras da figura 31.

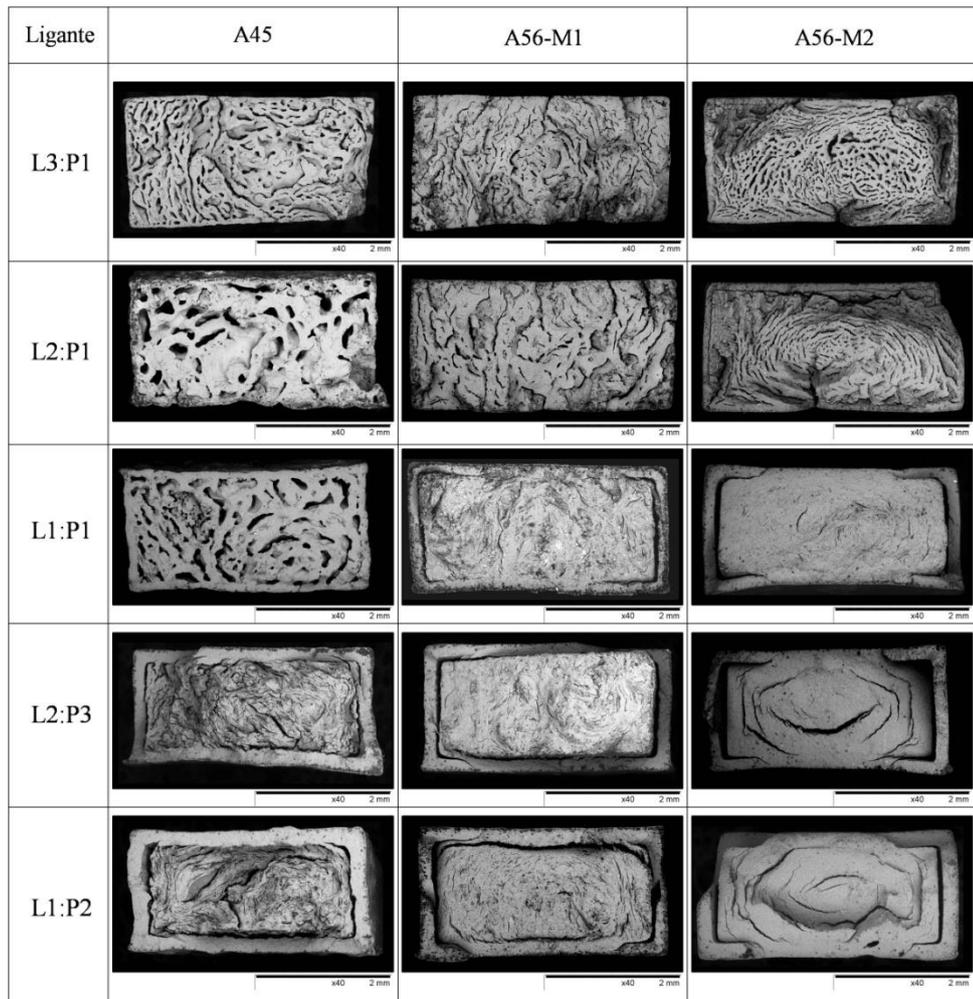
Elemento	Valor medido (%)
C	35,370
O	37,692
Al	26,938

O teor de carbono é elevado nestas regiões, provavelmente são produtos de degradação do ligante. Somente os ligantes com proporção de látex superiores apresentaram

estas inclusões. Coincidentemente, estas mesmas composições não apresentaram injetabilidade nas misturas contendo fração volumétrica de alumina de 56%. A retenção de carbono pode estar relacionada com a extração do látex, que é um polímero de alta massa molar e sua decomposição pode ocasionar aprisionamento de produtos de degradação, principalmente de dipenteno e monômero isopreno (CHEN e QIAN, 2002), devido à alta concentração de formação desses produtos em ligantes contendo concentrações altas de látex no ligante.

É possível observar nas micrografias da figura 33 a segregação na seção transversal de quase todas as amostras, com exceção das amostras A56 (L3:P1) M₁ e A56 (L2:P1) M₂. Este fenômeno ocorreu em todas as extrações de ligante, não havendo diferença entre as regiões de fratura, para a mesma mistura. As amostras A56 (L7:P1), A56 (L6:P1), A56 (L5:P1) e A56 (L4:P1) não foram analisadas pois não apresentaram injetabilidade, não sendo possível obter peças com integridade geométrica por essas misturas (ver figura 26). As amostras apresentaram grandes inclusões de carbono em sua microestrutura nas composições contendo 45% em vol. de alumina, portanto mostrando-se inadequadas para o processamento MPI.

Figura 33 - Região de fratura das amostras A45 e A56.

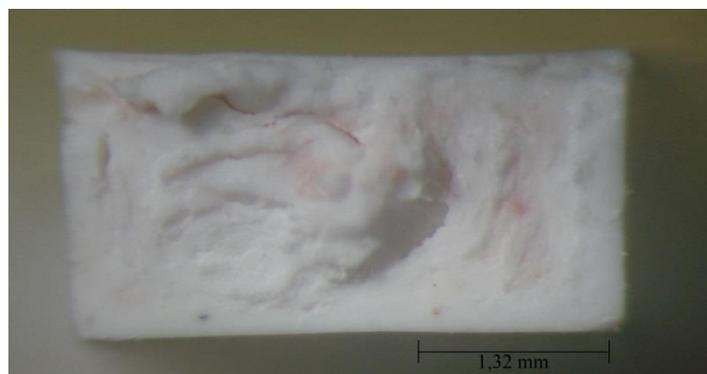


Duas regiões distintas formaram-se, uma casca externa densa e um núcleo. A espessura desta casca variou com a mudança do ligante. Ocorreu o aumento da espessura da casca com o aumento da proporção de parafina no ligante em todas as misturas. A espessura das camadas externas das amostras foi mensurada (tabela 6).

Tabela 6 - Dimensão da camada externa formada.

Amostra	Espessura da camada externa (μm)
A 45 (L3:P1)	52,4
A56 (L3:P1) M ₁	-
A56 (L3:P1) M ₂	77,4
A56 (L2:P1)	87,87
A56 (L2:P1) M ₁	-
A56 (L2:P1) M ₂	102
A56 (L1:P1)	92,3
A56 (L1:P1) M ₁	149
A56 (L1:P1) M ₂	159
A56 (L2:P3)	149,45
A56 (L2:P3) M ₁	168
A56 (L2:P3) M ₂	180
A56 (L1:P2)	186
A56 (L1:P2) M ₁	189
A56 (L1:P2) M ₂	213

De acordo com Fortulan (FORTULAN et al., 1998) estes defeitos microestruturais tem origem durante a etapa de extração térmica do ligante, em que a difusão deste, no estado líquido, é dificultada devido à baixa mobilidade através das partículas diminutas de pó (sob baixas pressões). A camada externa da peça torna-se então impermeável devido a forças de atração capilares, após o início da difusão dos componentes do ligante e conseqüentemente retração desta camada, impedindo a difusão do restante de ligante. Entretanto, neste caso, a formação dos defeitos microestruturais está relacionada à etapa de moldagem por injeção, pois foi detectada a formação desta segregação em amostras fraturadas após etapa de moldagem por injeção, conforme apresentada na figura 34.

Figura 34 – Superfície de fratura de uma amostra A45 L1P2 M₁ após etapa de moldagem por injeção.

A formação desta casca pode estar relacionada com variações de tensões na parede no interior da peça, em que há uma perda de pressão durante o processo de enchimento e resfriamento do material no molde (HUNT et al., 1991). De acordo com Isayev (ISAYEV e WAN, 1998) a borracha natural possui comportamento altamente elástico durante o fluxo, ou seja, durante a moldagem da peça, que pode contribuir na perda de pressão durante a o enchimento do molde e durante o tempo de recalque.

O decréscimo da concentração de látex no ligante, e conseqüentemente o aumento da concentração de parafina, ocasionou um aumento na espessura da casca. Nas amostras contendo os ligantes L3:P1 e L2:P1 pode-se observar uma camada externa, ou casca, mais delgada, ou não houve sua formação.

A casca apresentou estrutura mais compacta do que o núcleo, na maioria das amostras, devido a contra-pressão exercida pelo material em contato com as paredes do molde e causando a redução das tensões residuais (WEI et al., 2000).

A estrutura no núcleo variou em relação ao ligante e teor de alumina na mistura. As misturas com os ligantes L3:P1 e L2:P1 apresentaram núcleo com muitos poros homogeneamente distribuídos. Com o aumento do teor de alumina a microestrutura apresentou diversas trincas distribuídas ao longo da peça. A estrutura do núcleo da amostra A45 (L1:P1) também apresentou porosidade, mas este comportamento não foi observado nas amostras A56 (L1:P1) M₁ e A56 (L1:P1) M₂, com núcleo denso e presença de poucas trincas. As amostras A56 (L2:P3) e A56 (L1:P2) exibiram núcleo mais denso do que as demais amostras A45, porém também observou-se a presença de trincas, em quantidade muito inferior às demais. O núcleo da amostra A56 (L2:P3) M₁ é compacto e sem trincas, a amostra A56 (L1:P2) M₁ é igualmente compacto, porém com a presença de algumas poucas trincas com direção preferencial concêntrica ao eixo central da peça. Nas amostras A56 (L2:P3) M₂ e A56 (L1:P2) M₂ essas trincas orientadas são maiores e em maior quantidade. Assim como a segregação entre a casca e o núcleo as trincas surgiram possivelmente devido a tensões residuais geradas durante a injeção das amostras. A origem das trincas de acordo com suas orientações concêntricas podem indicar os gradientes de tensões gerados nas amostras durante a injeção. Em estudo utilizando ligante a base de polipropileno (PP) e polietileno (PE) como componentes primários e parafina como secundário, Harima (HARIMA, 2003) apontou que a redução da quantidade de parafina na mistura causa o aumento da faixa de pressão de injeção e assim minimiza a suscetibilidade de criar trincas de injeção proveniente de tensões internas.

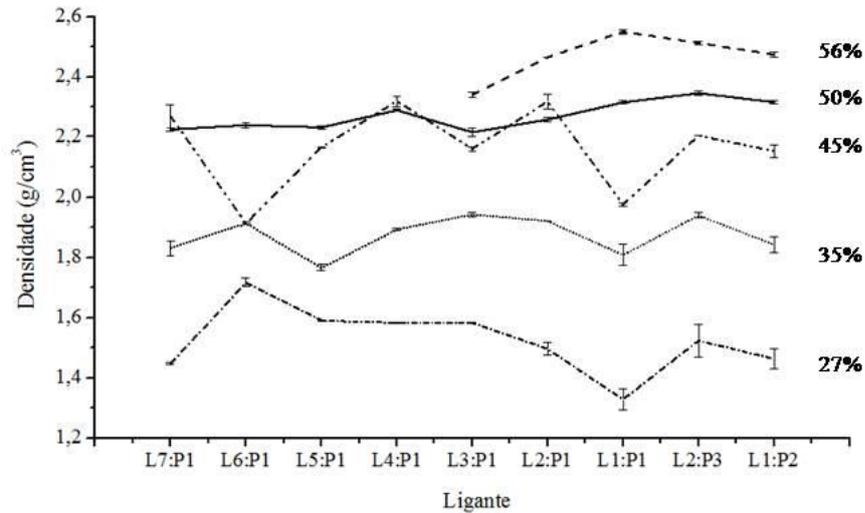
Os parâmetros de injeção utilizados podem também ter colaborado com a presença de tensões residuais na peça injetada. Minimizar a taxa de resfriamento, ou seja, aumentar o tempo de resfriamento da peça pode causar o aumento da viscosidade da mistura e do módulo de cisalhamento, que pode ajudar a reduzir as tensões residuais na parte moldada e aumentar a retenção de forma. A taxa de resfriamento depende da capacidade calorífica e do calor de fusão da mistura. Quanto maior estas, mais lenta será a taxa de resfriamento, de modo que as tensões na peça moldada poderão diminuir (LI et al., 2005).

4.6 Densidade

A variação da densidade à verde das amostras injetadas contendo diferentes frações de pó e ligante é apresentado na figura 35. A densidade à verde de todas as amostras injetadas aumentou com o aumento do teor de alumina, exceto nos ligantes L7:P1 e L4:P1, que obtiveram densidade máxima na mistura com 45% em vol. de alumina. Pode-se afirmar que para esse ligantes a fração crítica de pó (ϕ_m) é de 45% (GERMAN e BOSE, 1997), pois a densidade delas nas misturas contendo 50% em vol. de pó foi inferior à densidade em 45%. A densidade das misturas com 56% em vol. de pó e com os ligantes L7:P1, L6:P1, L5:P1 e L4:P1 não pode ser realizada pois não se obteve peças completamente injetadas. A fração crítica de pó (Φ) das misturas contendo os ligantes L3:P1, L2:P1, L1:P1, L2:P3 e L1:P2 não pode ser determinado visto que não houve decréscimo da densidade com o aumento da concentração de pó. Misturas contendo maior concentração de pó poderiam indicar este teor crítico de pó.

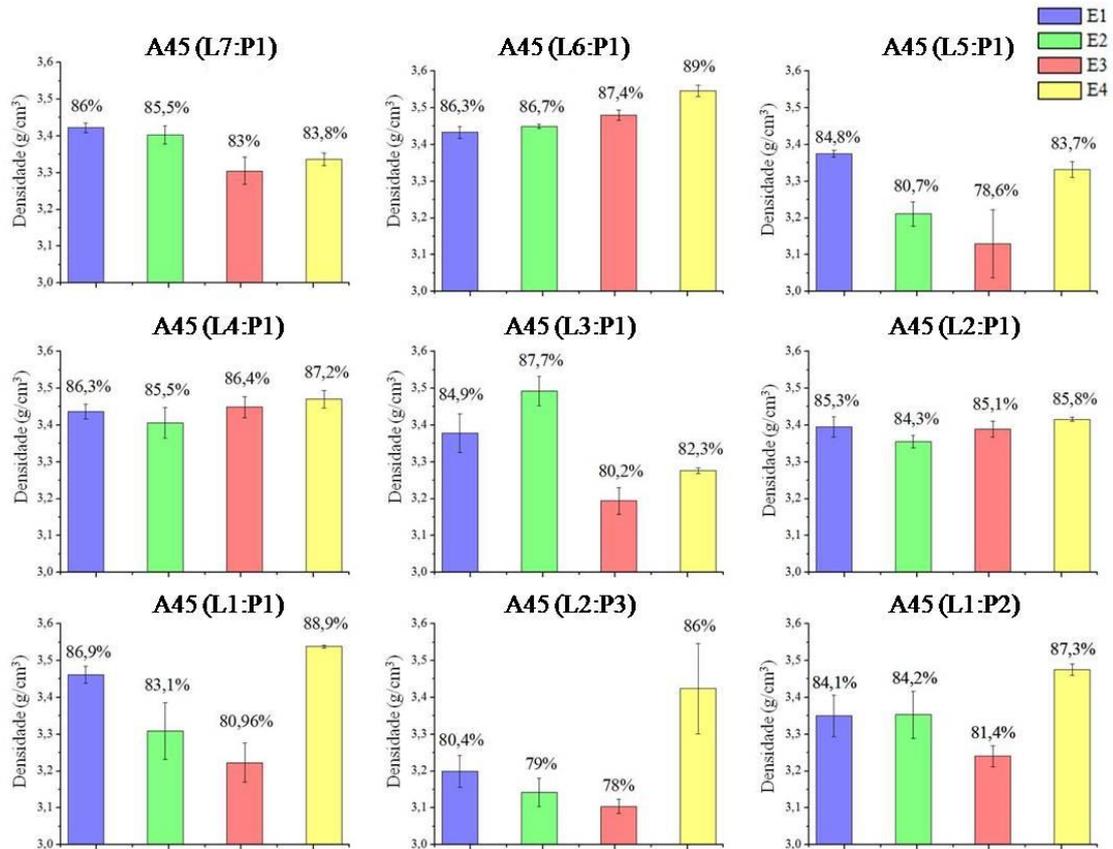
Uma vez que a retração da peça é inversamente proporcional à densidade da peça injetada, é desejável obter peças injetadas com alta e uniforme densidade de empacotamento do pó na mistura para minimizar ao máximo a retração e assim eliminar uma das fontes de distorções (LOH e GERMAN, 1996). Os ligantes L1:P1, L2:P3 e L1:P2 apresentaram densidade elevadas comparadas com os outros ligantes, pois o aumento de parafina no ligante pode ter melhorado a dispersão das partículas no ligante, assim aumentando o empacotamento entre as partículas na mistura.

Figura 35 - Densidade das amostras injetadas com diferentes teores de pó.



Os valores de densidade sintetizada encontrados das amostras A60, calcinadas segundo as diferentes curvas de extração, estão descritas nos gráficos da figura 36. A densidade das amostras A45 é menor do que as encontradas na literatura (quadro 5, pag. 73). Conforme pode ser visualizado nas superfícies de fratura das figuras 31 e 33 todas as amostra A45 apresentaram defeitos internos, que contribuiram para a redução da densidade sintetizada. As amostras A45 (L7:P1), A45 (L6:P1), A45 (L4:P1) e A45 (L2:P1) apresentaram pouca variação da densidade sintetizada com relação à curva de extração do ligante e os valores mais elevados de densidade sintetizada das amostras A60. Entretanto, em comparação com as amostras A45 (L1:P1), A45 (L2:P3) e A45 (L1:P2), com alto teor de parafina, a microestrutura destas apresentam mais defeitos internos e portanto esperava-se que a densidade fosse inferior às outras amostras ainda mais devido a presença de contaminações de carbono, criando inclusões, nas amostras A45 (L7:P1), A45 (L6:P1) e A45 (L4:P1). A morfologia dos defeitos igualmente influenciou nos resultados de densidade sintetizada. Apesar de a estrutura interna ser mais compacta nas amostras A45 (L1:P1), A45 (L2:P3) e A45 (L1:P2), a segregação interna em duas regiões gerou uma falha possivelmente maior do que os defeitos das amostras A45 (L7:P1), A45 (L6:P1), A45 (L4:P1) e A45 (L2:P1).

Figura 36 - Densidade das amostras A45 sinterizadas.

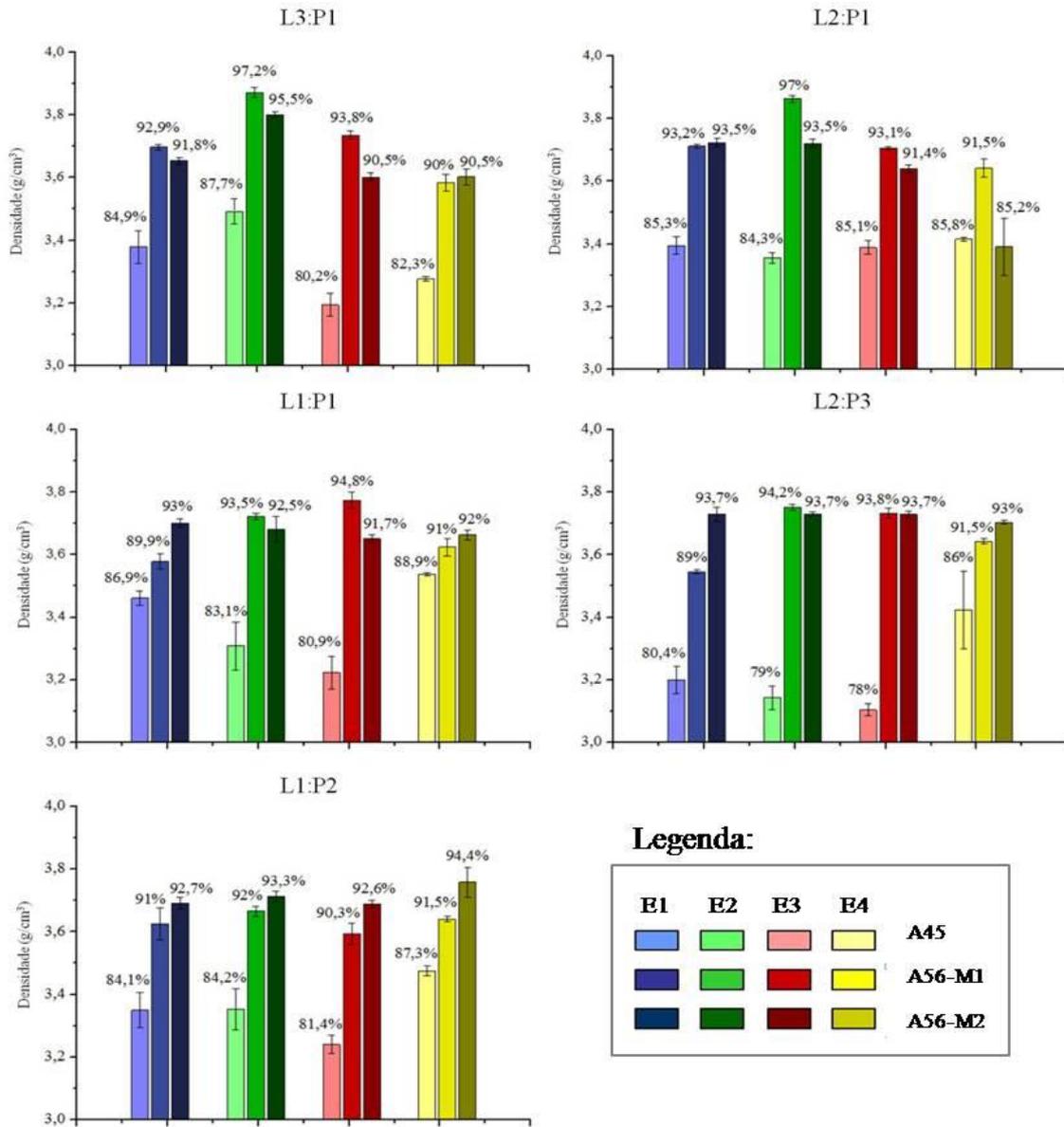


Os gráficos de densidade sinterizada das amostras A56 e A45 estão apresentados na figura 37. Em todas as amostras houve o aumento da densidade com o aumento da concentração de alumina na mistura. A densidade das amostras A56 sinterizadas condiz com as relatadas na literatura (quadro 5, pág.74). As amostras A56 (L3:P1) M₁ e A56 (L2:P1) M₁ apresentaram densidade elevada, de 97% na extração E2. O método de mistura M₂ para estas amostras resultou em densidades inferiores em relação ao método M₁. O método de mistura não influenciou significativamente a densidade das amostras A56 (L1:P1), A56 (L2:P3) e A56 (L1:P2), o que demonstra que a eficiência do método de mistura M₂ para as misturas contendo alumina em menor concentração é inferior ao método M₁.

Valores de densidade mais elevados obtidos pelas amostras com ligante L1:P1, L2:P3 e L1:P2 foi em torno de 94%, valor inferior ao das amostras com ligante L3:P1 e L2:P1. As falhas microestruturais (figura 33) podem ser a resposta para esta discrepância nas densidades, que nas amostras A56 (L3:P1) M₁, A56 (L3:P1) M₂, A56 (L2:P1) M₁ e A56 (L2:P1) M₂ são diminutas e homogeneamente distribuída e nas amostras A56 (L1:P1) M₁,

A56 (L1:P1) M₂, A56 (L2:P3) M₁ e A56 (L2:P3) M₂, A56 (L1:P2) M₁ e A56 (L1:P2) M₂ são falhas grandes e orientadas.

Figura 37: Densidade das amostras A45 e A56 sinterizadas.



4.7 Retração

A retração linear e volumétrica das amostras foi estimada com base nas dimensões das amostras injetadas e sinterizadas. A figura 38 e 39 mostram os gráficos de retração linear e volumétrica, respectivamente, das amostras A45. As amostras A45 (L1:P1), A45 (L2:P3) e

A45 (L1:P2) apresentaram elevada contração volumétrica, de até 42% na amostra A45 (L1:P2) com extração térmica E2. A menor contração volumétrica encontrada foi de 31,4% para a amostra A45 (L2:P1) e extração E4. As amostras que obtiveram maior retração volumétrica também apresentaram estrutura interna mais compacta do que as amostras com menor retração volumétrica. A retração linear não variou consideravelmente nas amostras A60 com a alteração do ligante, variando de 11,12% na amostra A45 (L3:P1) e extração E2 até 15,19% na amostra A45 (L5:P1) e extração E2.

Figura 38: Retração volumétrica das amostras A45.

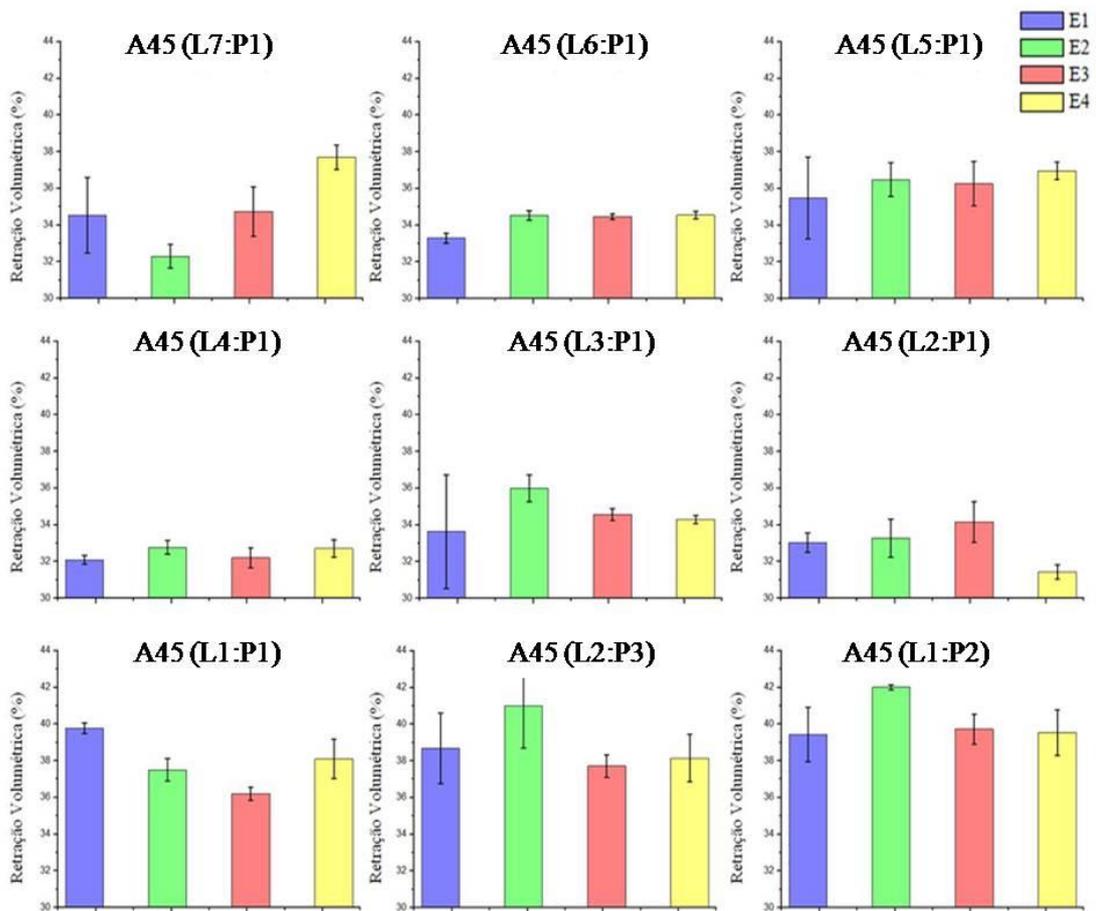
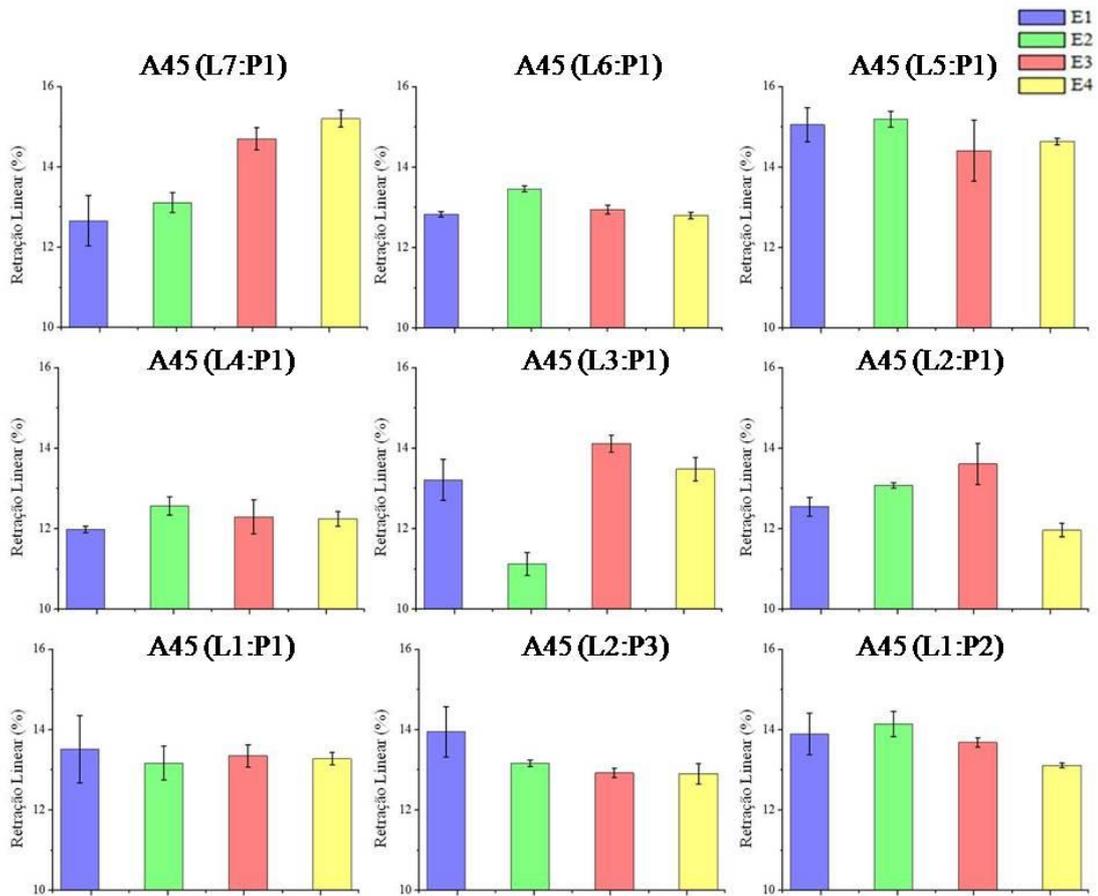


Figura 39 - Retração linear das amostras A45.



A retração volumétrica e linear das amostras A56 é apresentada nos gráficos das figuras 40 e 41. Assim como nas amostras A45, as amostras com ligantes L1:P1, L2:P3 e L1:P2 obtiveram maior retração volumétrica do que as com os ligantes L3:P1 e L2:P1. Estes últimos apresentaram, de acordo com a superfície de fratura da figura 33, estrutura interna menos compacta do que as amostras com ligante L1:P1, L2:P3 e L1:P2, e quantidade muito superior de defeitos, que ocasionou menor retração volumétrica.

Houve o aumento da retração volumétrica das amostras L3:P1 e L2:P1 com o aumento do teor de alumina de 45% para 56% em vol., para o método de mistura M_1 , pois o volume das trincas internas nas amostras A56 (L3:P1) M_1 e A56 (L2:P1) M_1 são menores do que as amostras A45 (L3:P1) e A45 (L2:P1). As amostras A56 (L3:P1) M_2 e A56 (L3:P1) M_2 apresentaram retração volumétrica inferior ou similar às amostras A45 (L3:P1) e A45 (L2:P1) pois, apesar das trincas igualmente terem volume inferior, estas estão em maior quantidade do que as A56 (L3:P1) M_1 e A56 (L2:P1) M_1 . As amostras L1:P1, L2:P3 e L1:P2 apresentaram comportamento inverso ao dos ligantes L3:P1 e L2:P1, em que a retração volumétrica das

amostras A56 (L1:P1) M₁, A56 (L2:P3) M₁ e A56 (L1:P2) M₁ foi inferior as amostras A45 (L1:P1), A45 (L2:P3) e A45 (L1:P2), com exceção das amostras A56 (L1:P1) M₁ e A56 (L1:P2) M₁, ambos com extração do ligante E1. O método de mistura influenciou de maneira distinta na retração volumétrica das amostras com os ligantes L1:P1, L2:P3 e L1:P2. As amostras A56 (L1:P1) M₁ retraíram volumetricamente mais do que as A56 (L1:P1) M₂ em todas as extrações de ligante, já as amostras A56 (L2:P3) M₁ tiveram menor retração volumétrica do que as amostras A56 (L2:P3) M₂ em todas as extrações de ligante. Para as amostras A56 (L1:P2) M₁ e A56 (L1:P2) M₂ a retração entre elas variou com a extração do ligante, nas extrações E1 e E3 a amostra A56 (L1:P2) M₁ teve maior retração e nas extrações E2 e E4 foi a amostra A56 (L1:P2) M₂.

Figura 40 - Gráficos de retração volumétrica das amostras A45 e A56.

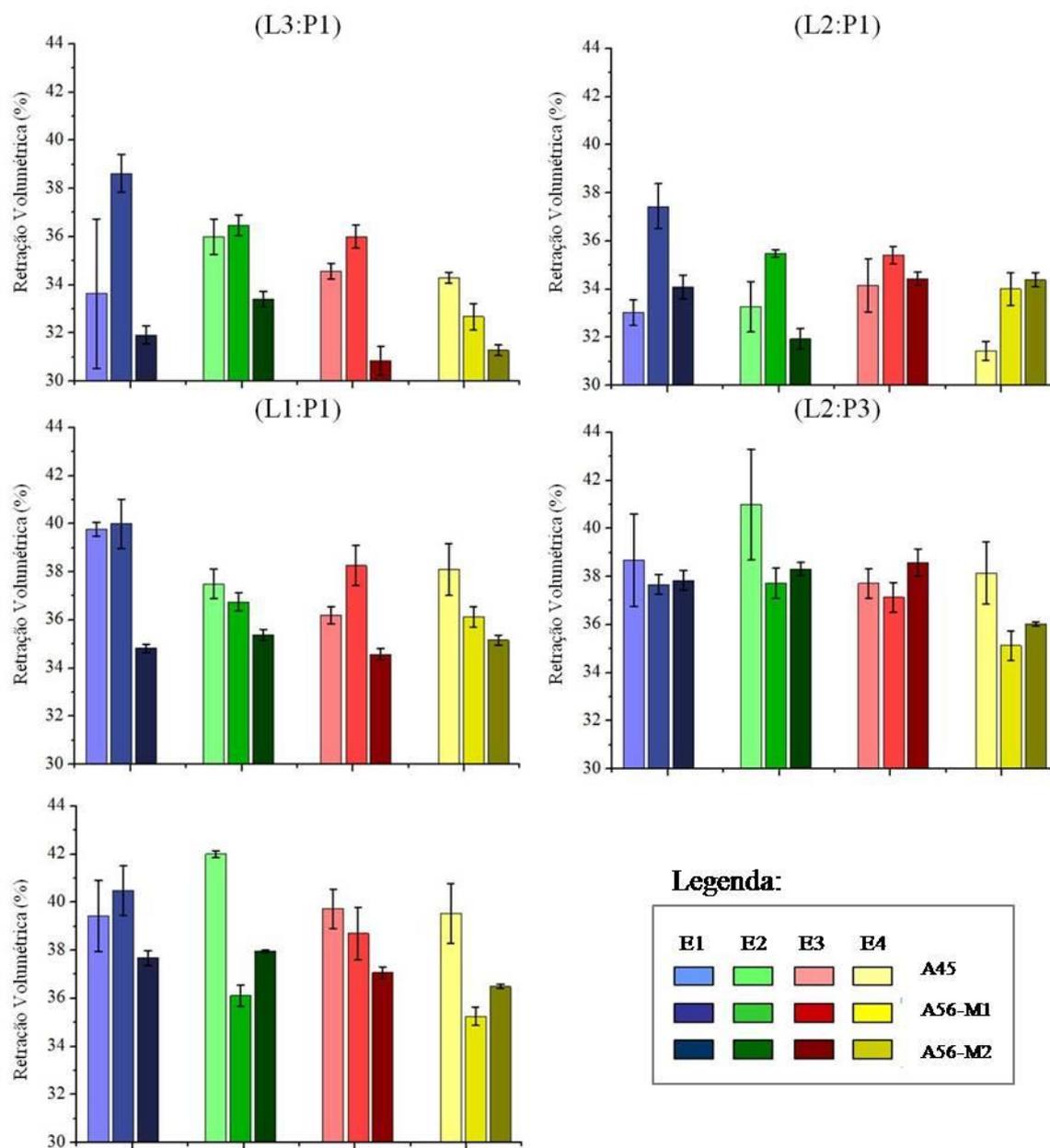
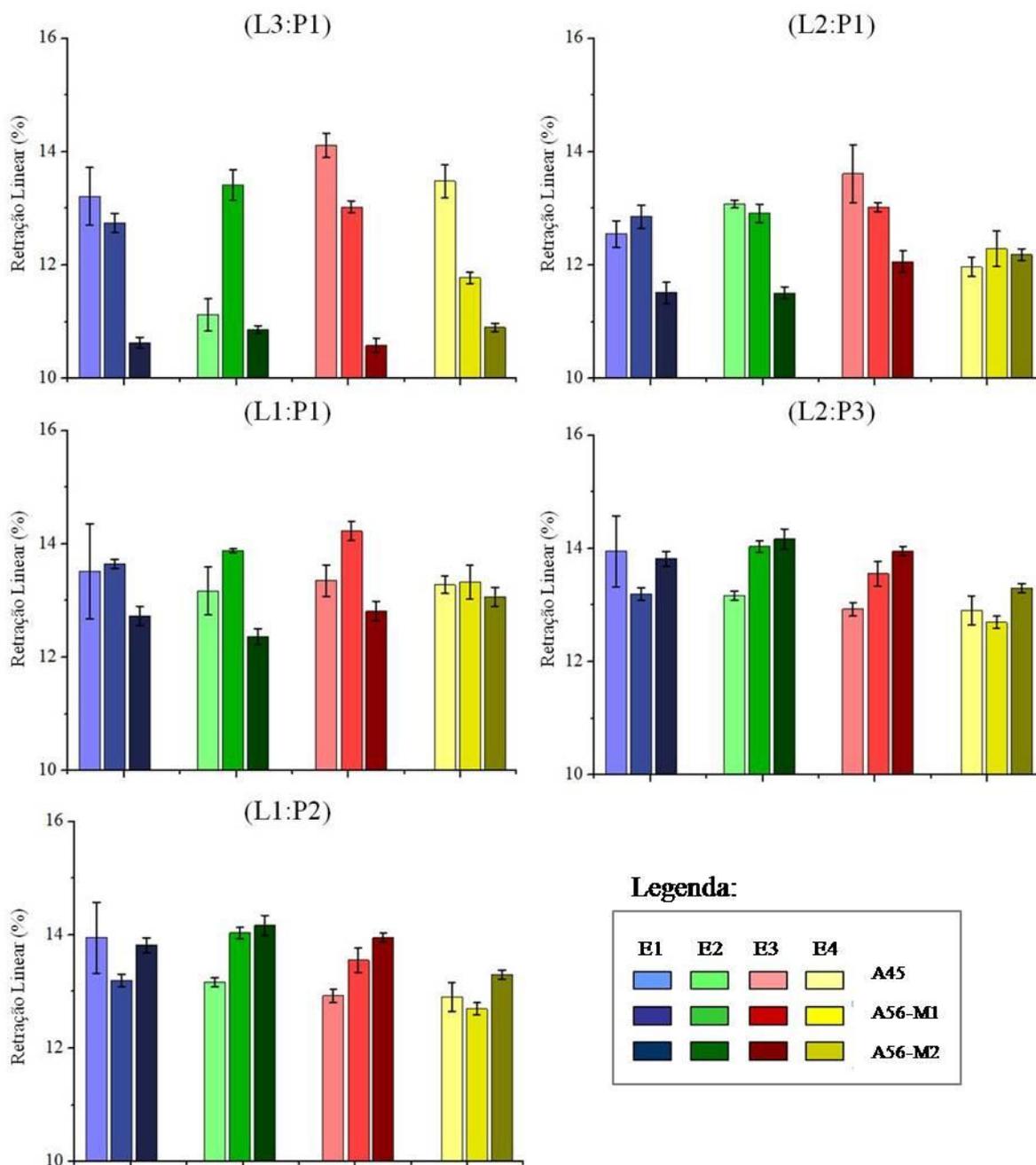


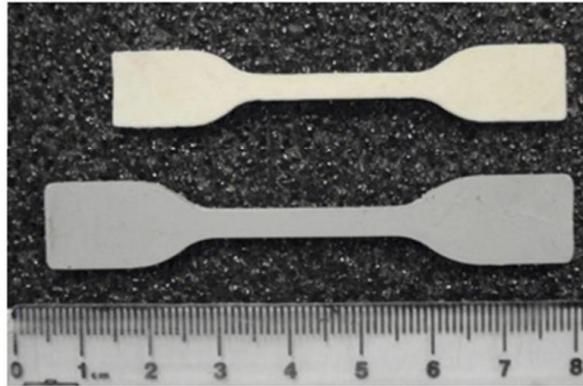
Figura 41 - Gráficos de retração linear das amostras A45 e A56.



A retração linear das amostras com os ligantes L1:P1, L2:P3 e L1:P2 foi superior às das amostras L3:P1 e L2:P1, para todos teores de pó e métodos de mistura estudados e a causa é idêntica à retração volumétrica: a estrutura interna das amostras. A variação da retração linear com o aumento da concentração de pó foi mais intensa nas amostras L3:P1, principalmente nas amostras em que os componentes foram misturados pelo método 2.

Observou-se que o teor de pó e o método de mistura dos componentes tiveram maior impacto na retração volumétrica e linear das amostras do que a extração térmica. O teor de pó na mistura é um dos principais fatores de influência na retração das peças sinterizadas (LOH e GERMAN, 1996). A figura 42 exibe a retração sofrida pela amostra após sinterização.

Figura 42 - Amostra injetada (abaixo) e sinterizada (acima).



De acordo com a literatura (LOH e GERMAN, 1996) a retração linear gerada na sinterização de peças produzidas pelo processo MPI é entre 10-30%, e todas as amostras obtiveram retração linear dentro desta faixa.

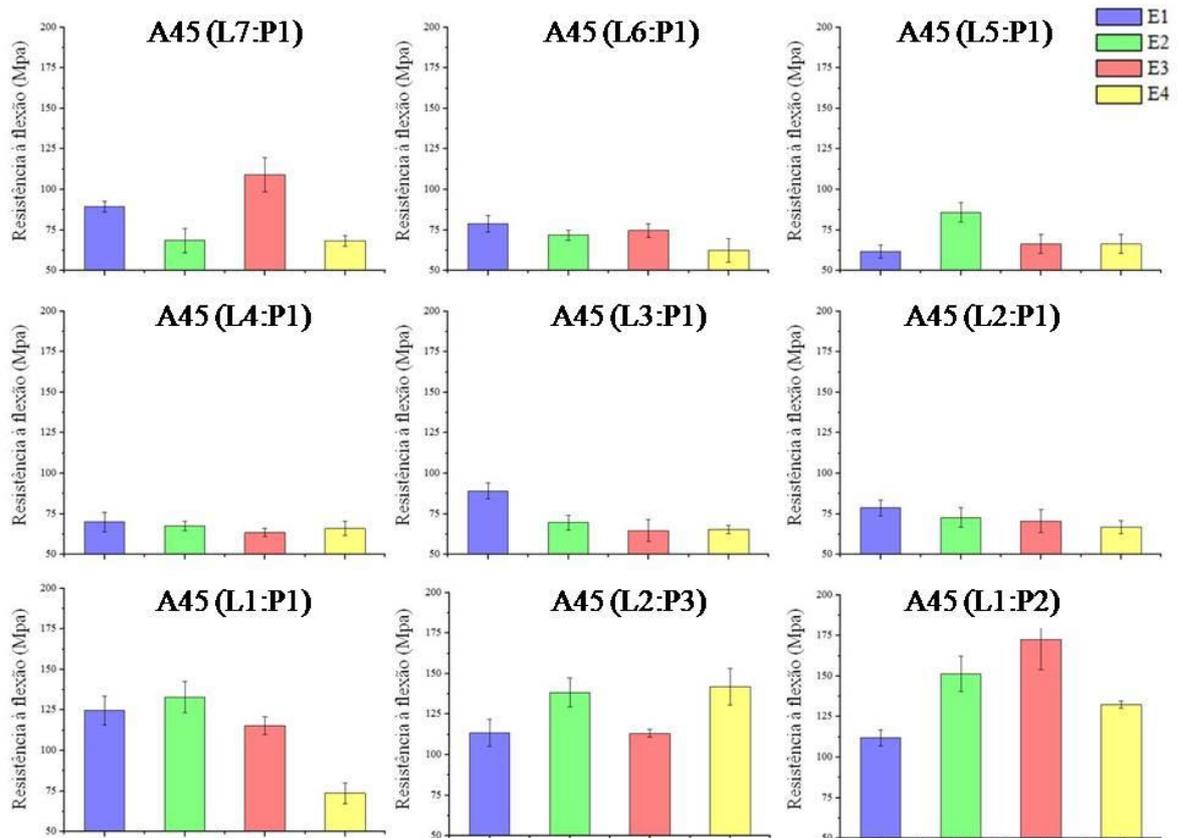
4.8 Resistência Mecânica

Os valores de resistência à flexão das amostras A45 estão descritos nos gráficos da figura 43. Todas as amostras apresentaram baixos valores de resistência à flexão quando comparados aos resultados encontrados na literatura (quadro 5, pag. 73).

Não houve variações significativas na resistência mecânica das amostras A45 (L7:P1), A45 (L6:P1), A45 (L5:P1) e A45 (L4:P1), A45 (L3:P1) e A45 (L2:P1) em que o valor mínimo foi de 61,7 MPa na amostra A45 (L5:P1) e extração do ligante E1 e o máximo de 109,2 MPa na amostra A45 (L7:P1) que sofreu extração do ligante E3. As amostras A45 (L1:P1), A45 (L2:P3) e A45 (L1:P2) apresentaram valores de resistência mecânica superiores às outras amostras, com exceção da amostra A45 (L1:P1) e extração do ligante E4, que obteve 73,7 MPa. O valor máximo encontrado nas amostras contendo 45% em volume de alumina foi de 162,6 MPa, referente à amostra A45 (L1:P2) com extração do ligante E3.

A extração do ligante influenciou na resistência mecânica das amostras, e seu efeito foi diferente em cada amostra, não apresentando uma relação lógica entre a taxa de extração e seu efeito nas propriedades mecânicas das amostras.

Figura 43 - Gráficos de resistência à flexão das amostras A45.

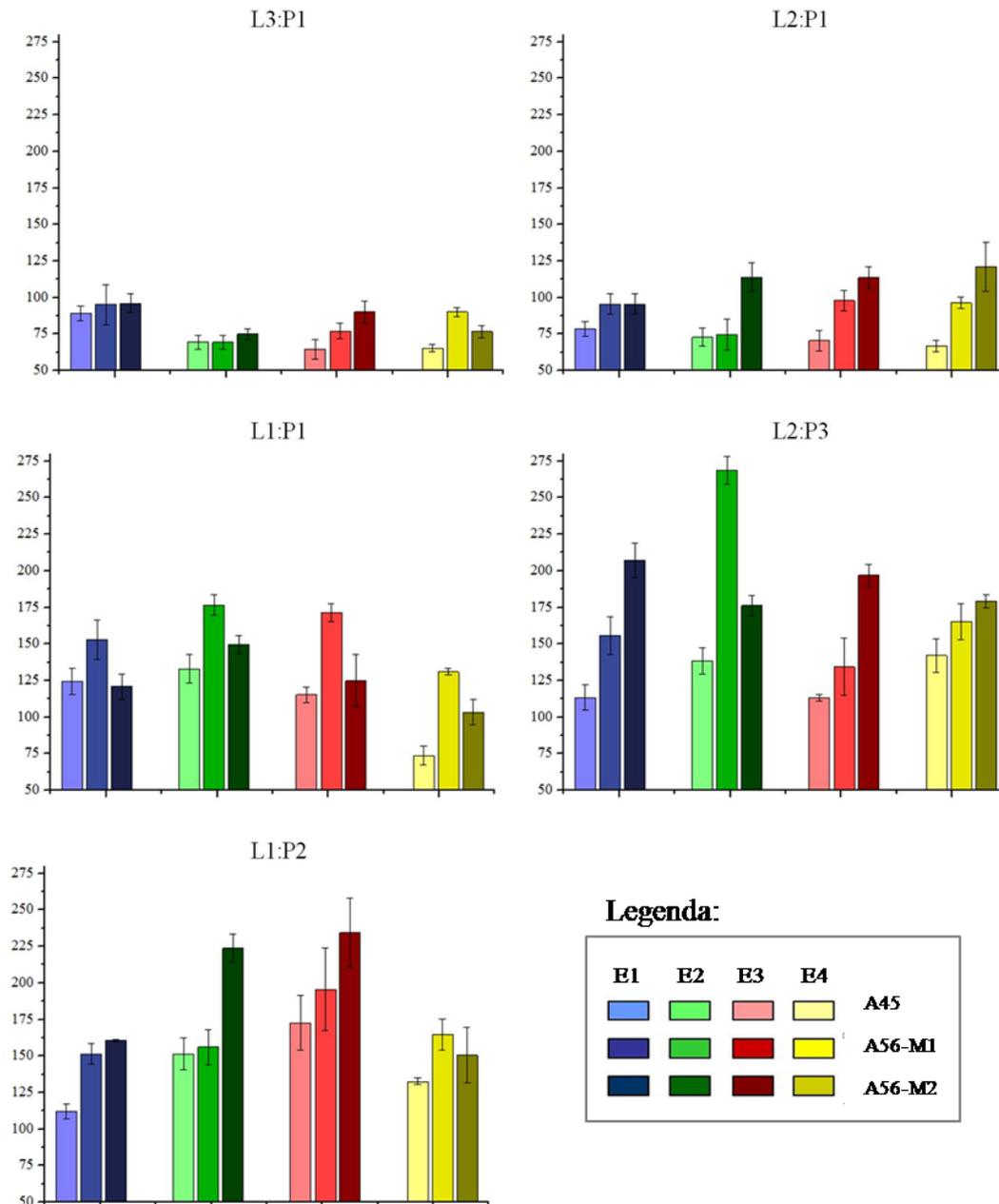


A resistência à flexão das amostras A56 é apresentada nos gráficos da figura 44. A resistência à flexão das amostras A56 (L3:P1) M₁, A56 (L3:P1) M₂, A56 (L2:P1) M₁ e A56 (L2:P1) M₂ foram muito inferiores ao reportado pela literatura (quadro 5, pag. 73) e o aumento da concentração de alumina na mistura não proporcionou aumentos significativos na resistência mecânica. A variação da extração térmica do ligante também não teve influencia na resistência à flexão. A mistura A56 (L2:P1) M₂ obteve resultados superiores em todas as extrações do que a amostra A56 (L2:P1) M₁, com valor máximo de 138.56 MPa na extração E4. Porém este resultado é muito abaixo dos valores obtidos pelas amostras A56 com os ligantes L1:P1, L2:P3 e L1:P2.

A influencia da extração térmica nas amostras com os ligantes L1:P1, L2:P3 e L1:P2 foi maior nas misturas L2:P3 e L1:P2. Nas amostras com o ligante L1:P1 a extração do ligante

não causou mudanças relevantes, sendo o método de mistura o fator mais influente, em que o método M_1 apresentou melhores resultados, entretanto os valores foram abaixo de 200 MPa. A extração do ligante E2 mostrou-se mais adequado para as amostras com ligante L2:P3 e a extração E3 foi mais eficiente para as amostras com ligante L1:P2. Valores de resistência à flexão próximos ao encontrado na literatura foram obtidos com o ligante L1:P2, em que as amostras A56 (L1:P2) M_2 com extração do ligante E2 e E3 obtiveram resistência de 223,9 e 234,5 MPa e como pode-se observar ambas foram misturadas pelo método M_2 , mostrando ter sido mais eficiente do que o método M_1 para este ligante. O efeito do método de mistura para as amostras com o ligante L2:P3 variou de acordo com a extração do ligante empregada. Nas extrações E1, E3 e E4 o método de mistura M_2 gerou peças mais resistentes, porém na extração E2 o método de mistura M_1 apresentou melhor resultado de resistência mecânica, muito superior ao método de mistura M_2 .

Figura 44 - Resistência à flexão das amostras A45 e A56.



A amostra A56 (L2:P3) M₁ apresentou melhor resultado de resistência mecânica dentre as estudadas, com valor médio de $268,66 \pm 9,56$ MPa. Este valor condiz com resultados reportados na literatura (Nogueira et al (1993) e Mutsuddy (1987) - quadro 5, pag. 73). Valores acima dos encontrados neste trabalho foi obtido por Harima (HARINA, 2003), Fanellietal (1989) e Paul Lin e German (1994). Esta discrepância pode estar relacionada com o tipo de suporte utilizado no ensaio de flexão. Valores de resistência a flexão muito

superiores são obtidos em ensaios com suportes de 3 pontos (RICHERSON, 2006). Isto ocorre devido à distribuição de tensões ao longo da amostra, em que o pico de tensão, no ensaio com suporte de 3 pontos, ocorre em somente um único ponto ao longo do comprimento da amostra, no ponto de contato com a parte superior do suporte e esta tensão decresce linearmente ao longo de seu comprimento até chegar a zero, nos pontos da amostra em contato com as partes inferiores do suporte, então a probabilidade de ter uma falha nesta região é menor do que no ensaio de flexão por 4 pontos, em que a distribuição de tensão é mais homogênea pois a tensão máxima é aplicada ao longo de uma área maior e decresce somente próximo as extremidades inferiores do suporte (RICHERSON, 2006 e WACHTMAN et al, 2009). Portanto uma comparação mais próxima pode ser realizada somente com o valor encontrado pelo Mutsuddy (1987).

Quadro 5 - Resultados obtidos pela literatura

Resistência à flexão (MPa)		Alumina	Densidade relativa (%)	Tamanho de grão (μm)	Retração linear (%)	Referência
Valor	Tipo de suporte					
268 \pm 45	3 pontos	A152.SG	96 \pm 0,6	7	13,0 \pm 0,2	Nogueira et al (1993)
260 \pm 53	4 pontos	A16.SG	97	13	-	Mutsuddy (1987)
309 \pm 6	3 pontos	A16.SG	94	-	-	Fanelli (1989)
266 - 372	3 pontos	A16 SG	92.9 - 98,6	-	-	Paul Lin (1994)
347 \pm 50	3 pontos	A1000.SG	98.9 \pm 0,2	2,06	14,4 \pm 0,3	Harima (2003)

A microestrutura, densidade e acabamento superficial das amostras têm grande influencia nas propriedades mecânicas das amostras (RICHERSON, 2006). O tamanho de grão também influencia o valor de resistência mecânica do material, e neste ponto os valores encontrados na literatura foram diferentes do que os deste trabalho. O valor mais próximo foi referenciado por Harima (HARIMA, 2003), porém como o dispositivo de ensaio à flexão utilizado foi de 3 pontos, uma comparação direta é praticamente impossível.

A qualidade superficial interfere diretamente nas propriedades mecânicas do material. Os defeitos são distribuídos não somente na superfície da peça, mas em todo seu volume e em muitos casos a distribuição de tensões é função da qualidade superficial da peça (THÜMMLER e OBERACKER, 1993). Como pode-se observar, as amostras que não apresentaram defeitos superficiais apresentaram valores superiores de resistência mecânica do

que às amostras contendo defeitos superficiais. Isto ocorre devido a capacidade de nucleação de trincas desses defeitos.

A densidade do material está relacionada com a presença e tamanho e distribuição de defeitos presentes no material. O aumento de defeitos causa o aumento da porosidade no material. Quanto mais poroso o material menor será sua resistência mecânica (MAGDESK, 2010).

As amostras A45 (L7:P1), A45 (L6:P1) e A45 (L4:P1) do grupo A45 e A56 (L3:P1) M₁ e A56 (L2:P1) M₁ do grupo A56 tiveram os piores resultados de resistência mecânica. Apesar de apresentarem densidades mais elevadas do restante das amostras, o formato dos defeitos foi determinante no baixo desempenho mecânico.

A estrutura interna das amostras com maior densidade contém trincas e poros distribuídos ao longo da amostra enquanto as amostras com baixa densidade apresentaram poucas ou nenhuma trinca no núcleo da amostra e próximo à superfície uma segregação que separou a seção transversal da amostra em uma casca externa e um núcleo. O espaço vazio gerado entre essas duas regiões foi a possível causa dos valores inferiores de densidade, entretanto a casca exterior formada é livre de defeitos nas amostras com 56% e nas com 45% em vol. de alumina são inferiores as outras e por isso obtiveram resistência mecânica superior.

4.9 Reologia das misturas

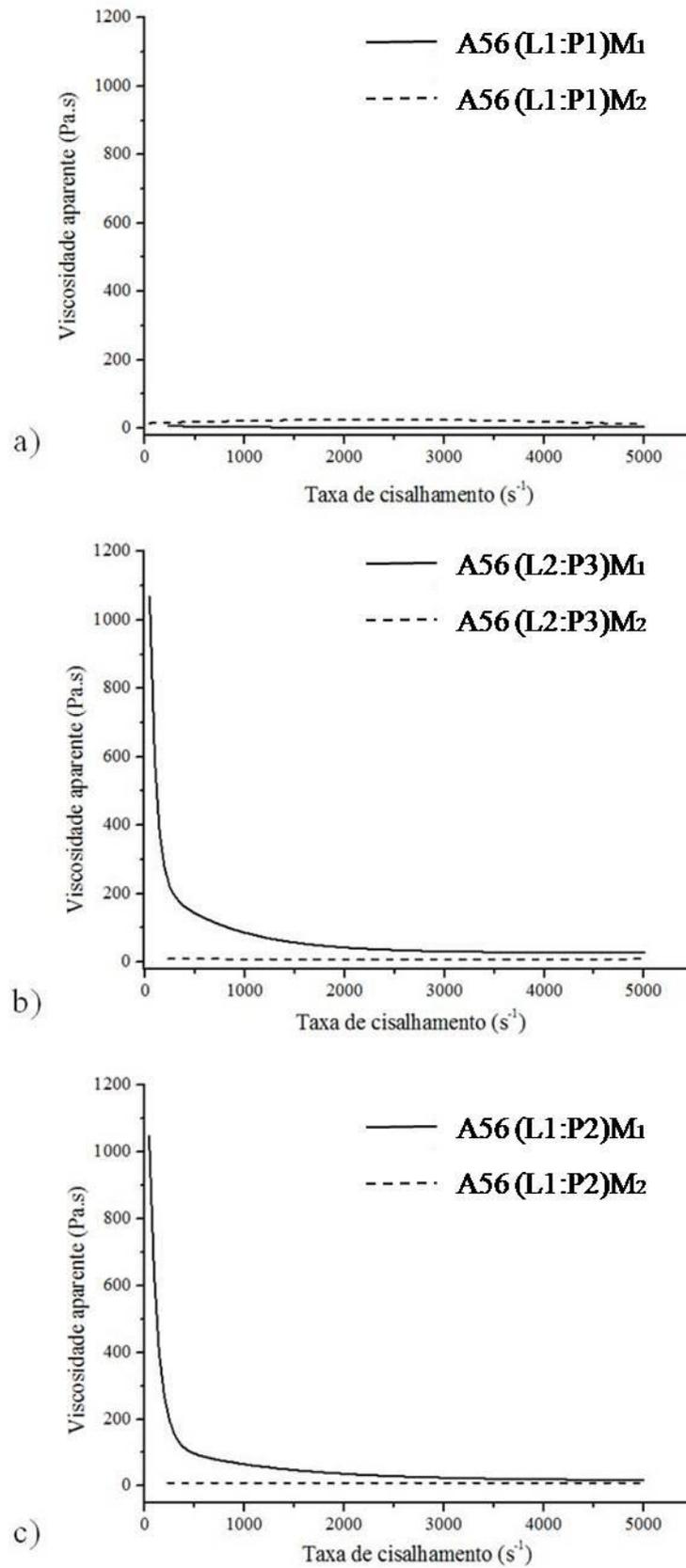
A figura 45 mostra a curva reológica das misturas A56 (L1:P1) M₁ e A56 (L1:P1) M₂, A56 (L2:P3) M₁, A56 (L2:P3) M₂, A56 (L1:P2) M₁ e A56 (L1:P2) M₂. O comportamento reológico das demais misturas não foi estudado devido aos resultados de microscopia e resistência mecânica encontrados, evidenciando propriedades inferiores às amostras citadas anteriormente, com a presença de trincas superficiais e muitos poros internos e baixos valores de resistência mecânica, mostrando-se inadequadas para o processo MPI. Buscou-se estudar o comportamento reológico das misturas que apresentaram resultados satisfatórios, mesmo contendo falhas internas, porém possíveis de serem sanadas com o ajuste nos parâmetro de moldagem por injeção.

A viscosidade não variou significativamente com o aumento da taxa de cisalhamento para as misturas A56 (L1:P1) M₁ e A56 (L1:P1) M₂ (figura 45a). Ambas

apresentaram baixo valor de viscosidade aparente, a primeira mistura obteve viscosidade máxima de 32,33 Pa.s e a segunda de 6,34 Pa.s. As curvas de ambas apresentaram comportamento Newtoniano, em que a viscosidade manteve-se constante com a variação da taxa de cisalhamento.

As misturas A56 (L2:P3) M₁ e A70 (L1:P2) M₁ apresentaram comportamento pseudoplástico, havendo abrupta redução da viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento até alcançar valores com viscosidade abaixo de 10 Pa.s. As misturas A70 (L2:P3) M₂ e A56 (L1:P2) M₂ também apresentaram comportamento Newtoniano com baixos valores de viscosidade aparente (figura 45 b e c), esses valores são de 10,14 e 11,41 Pa.s, respectivamente. De acordo com a literatura (JAMALUDIN *et al.*, 2009; MUTSUDDY, 1983; EDIRISINGHE e EVANS, 1987) o comportamento pseudoplástico é o mais apropriado para o processo de moldagem por injeção, principalmente na fabricação de peças complexas.

Figura 45 - Reologia das misturas a) A56 (L1:P1) M₁ e A56 (L1:P1) M₂, b) A56 (L2:P3) M₁, A56 (L2:P3) M₂ e c) A56 (L1:P2) M₁ e A56 (L1:P1) M₂.



O método de mistura afetou consideravelmente o comportamento reológico das misturas injetáveis. A reologia das misturas obtidas apresentaram comportamento Newtoniano para as misturas A56 (L1:P1) M₁, A56 (L1:P1) M₂, A56 (L2:P3) M₂ e A56 (L1:P2) M₂, e pseudoplástico nas misturas A56 (L2:P3) M₁ e A56 (L1:P2) M₁. A mudança do comportamento reológico das misturas A56 (L2:P3) e A56 (L1:P2) com o método de mistura dos componentes pode estar relacionado com a dispersão entre o pó e ligante. O método M₂ pode ter gerado misturas mais dispersas do que a M₁, além de proporcionar a quebra de aglomerados presentes nas partículas de alumina para as misturas A56 (L2:P3) M₂ e A56 (L1:P2) M₂. Algumas suspensões quando estão acima da concentração crítica mudam seu comportamento reológico para não Newtoniano devido à destruição de aglomerados pelo ação de forças cisalhantes, que tendem a destruir as ligações de Van der Waals entre as partículas e orientar as partículas de fase dispersa na direção do escoamento (MANGELS e TRELA, 1984; NAVARRO, 1997). Então como no método de mistura M₂ a probabilidade de haver aglomerados é muito inferior ao método M₁. Os aglomerados presentes em M₁ podem ter influenciado o comportamento reológico das misturas. O aumento da temperatura também auxilia em desestabilizar as forças de Van Der Waals entre as partículas, contribuindo para a redução de aglomerados na mistura (MANGELS e TRELA, 1984). A mudança no comportamento reológico para não Newtoniano de suspensões contendo altas concentrações de partículas sólidas tende a formar suspensões com comportamento dilatante (SHAFFER, 1993), todavia para todas as misturas estudadas não foi observado este fenômeno indesejado.

Pode-se observar que o aumento da concentração de parafina no ligante altera seu comportamento reológico nas amostras misturadas pelo método de mistura M₁. Quando em proporção idêntica ao látex (ligante L1:P1) o comportamento newtoniano foi observado e, com o aumento de parafina na taxa entre P:L, o comportamento pseudoplástico foi obtido. Porém este comportamento não se repetiu nas amostras que foram misturadas pelo método M₂, em que o aumento da proporção de parafina não alterou o comportamento reológico. A parafina em proporção mais elevada do que o látex pode estar contribuindo na formação de aglomerados das partículas do pó, que são destruídos quando utilizado o método de mistura M₂. Em estudos reológicos do látex sem adição de carga e com adição de mica (ESCÓCIO *et al.*, 2008) e carvão ativado (GEORGE, 1995) o látex apresenta comportamento pseudoplástico na temperatura de 100 °C. Em estudos de moldagem de pós por injeção a baixas pressões (FELIX *et al.*, 2001; KOSMAC e JANSSEN, 1997; NOVAK *et al.*, 2004) em

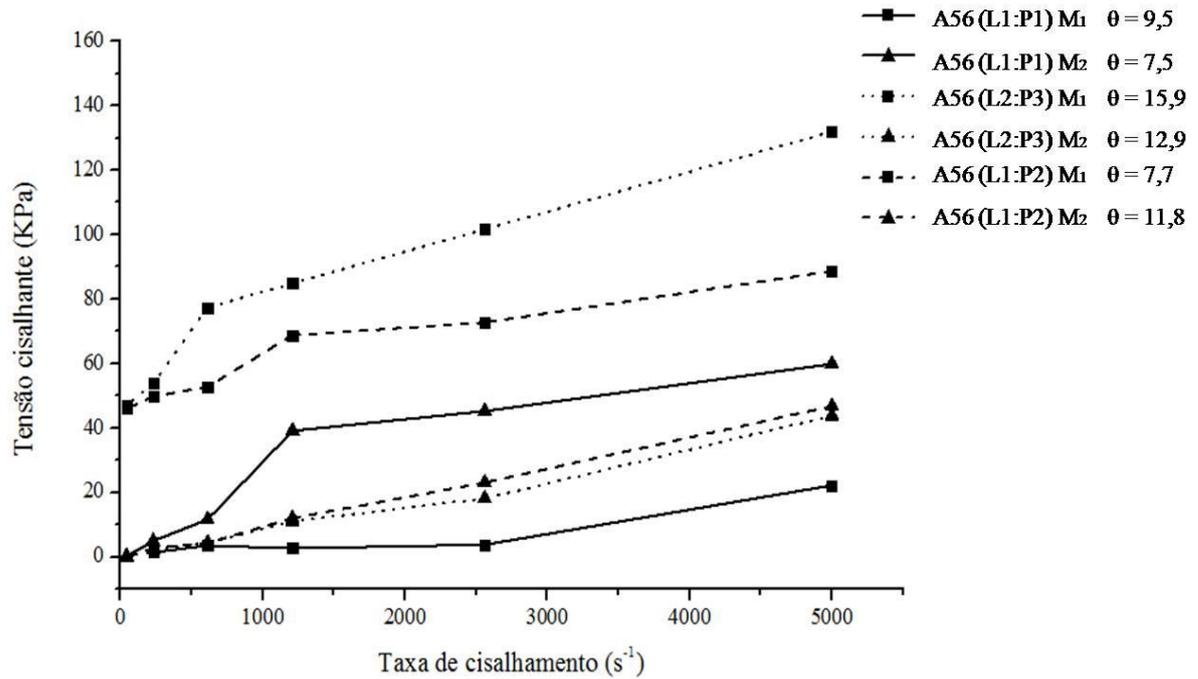
que são utilizados ligantes compostos basicamente por parafinas e lubrificantes o comportamento reológico das misturas injetáveis é pseudoplástico. O comportamento Newtoniano encontrado nas misturas M_2 pode ser relacionado com alinhamento das cadeias poliméricas do látex e da parafina durante processo de mistura. Em misturas contendo PP e parafina, a parafina apresenta um efeito interno de lubrificação e externo entre a massa e as paredes do molde. Somente a mistura A56 (L1:P1) M_1 apresentou comportamento Newtoniano das misturas M_1 .

As taxas de cisalhamento no processo de moldagem por injeção de pós cerâmicos podem variar de 100 a 1000 s^{-1} e o fluxo, durante a moldagem por injeção, requer valores de viscosidade menores que 1000 Pa.s (KRAUSS *et al*, 2005). Todas as misturas apresentaram na taxa de cisalhamento de 100 s^{-1} baixos valores de viscosidade aparente, as misturas que apresentaram comportamento pseudoplástico os valores foram de 542 Pa.s para a mistura A70 (L2:P3) M_1 e 576 Pa.s para a mistura A70 (L1:P2) M_1 , estes valores são superiores às misturas com comportamento Newtoniano, porém plenamente aceitáveis para o processo de moldagem por injeção. Valores não tão baixos de viscosidade também são desejados, pois, no processo de moldagem por injeção, fluídos que não possuem viscosidade suficientemente alta quando fluírem para dentro do molde o farão através de jatos, tornando o escoamento turbulento e o injetado com pouca homogeneidade (NAVARRO, 1997). Por conseguinte podemos concluir que a viscosidade adequada no processamento de moldagem por injeção não deve ser elevada, pois possuirá baixa fluidez, insuficiente para preencher o molde completamente e tampouco ser suficientemente baixa a ponto de gerar peças não homogêneas.

As curvas de fluxo das misturas estão apresentadas na figura 46, em que mostra o aumento da tensão de cisalhamento com o aumento da taxa de cisalhamento. As misturas que apresentaram comportamento pseudoplástico obtiveram maior tensão cisalhante do que as que se comportaram como fluídos Newtonianos e para iniciar o escoamento foi necessário a aplicação de uma tensão inicial nestas misturas, de igual valor para as duas, de 46 KPa. A presença dessa tensão inicial indica a presença de aglomerados entre as partículas cerâmicas (MANGELS e TRELA, 1984). A tensão de cisalhamento varia pouco com o aumento da taxa de cisalhamento, apresentando baixos valores de tensão cisalhante a altas taxas, gerando uma curva com baixo ângulo de inclinação, que foram calculados a partir da taxa de cisalhamento de 2.500 s^{-1} , em que a tensão de cisalhamento aumenta linearmente com a taxa de cisalhamento. O ângulo de inclinação variou de 7,5 na mistura A56 (L1:P1) M_2 a 15,9 na

mistura A56 (L2:P3) M₁. O comportamento de todas as curvas foi fluidificante, comportamento observado por Setzet al. (2012) em suspensões aquosas de até 52% em volume de alumina A-1000 SG (Almatis), e transformou-se em espessante para concentrações entre 55-63% em vol. de alumina.

Figura 46 - Gráfico tensão x taxa de cisalhamento.



5. CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos e nas observações realizadas neste trabalho pode-se concluir que:

Foi desenvolvido um sistema ligante “binder”, para o processo de moldagem de pós por injeção (MPI), baseado em Poli (Isopreno) não reportado em literatura;

Os ligantes com maior proporção de parafina no ligante do que o reportado em literatura geraram misturas com até 56% em vol. de alumina que apresentaram ótimas características reológicas, de processamento e propriedades finais.

A concentração de parafina no ligante proporcionou melhores propriedades de processamento devido à redução da viscosidade aparente, pressão de injeção e temperatura de injeção (temperatura do cilindro). Os ligantes com látex em proporção superior à de parafina não são apropriadas para o processo PIM devido às suas propriedades de processamento e finais inferiores.

Em relação às propriedades térmicas dos componentes do ligante o intervalo da temperatura de decomposição foi específico para cada um dos componentes do ligante. Assim o ligante obtido é decomposto em uma ampla faixa de temperatura e é removido aos poucos.

O método de mistura M_2 igualmente gerou propriedades de processamento superiores, possivelmente devido à melhor dispersão dos componentes da mistura, porém sua influência na resistência à flexão é inconclusiva, pois variou de acordo com o ligante utilizado na mistura.

Todas as amostras apresentaram defeitos internos que foram originados por tensões residuais geradas na etapa de moldagem por injeção. Estes defeitos determinaram a densidade e propriedade mecânica das amostras.

A mistura A56 (L2:P3) M_1 apresentou resistência mecânica condizente com a literatura, adequada para peças produzidas pelo processo MPI.

O ligante obtido trata-se de um material inovador, alcançando viabilidade operacional pela combinação de propriedades entre materiais poliméricos, gerando uma matéria-prima única, com processabilidade e de polímero primário obtido a partir de fontes renováveis. O ligante desenvolvido possui potencial para ser aplicado em indústrias que utilizam o processo MPI para fabricação de componentes cerâmicos e, potencialmente, metálicos ou compostos intermetálicos.

Estudos posteriores devem ser realizados com vistas à diminuição dos defeitos e segregação observados nas microestruturas obtidas, visando ao aumento das propriedades mecânicas dos materiais sinterizados.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Estudar a influencia de aditivos que reduzam a formação de tensões residuais durante o processo de moldagem por injeção.

Empregar outras ceras no lugar da parafina e avaliar seus efeitos nas propriedades das misturas, na extração do ligante e nas propriedades finais do material.

Utilizar distribuição de partículas multimodal e estudar sua influencia nas propriedades reológicas das misturas.

Avaliar por métodos reológicos a fração critica de pó para as mistura com ligantes que obtiveram melhores resultados.

A interferência dos parâmetros de injeção nas propriedades finais do material e a determinação de quais parâmetros são mais apropriados para estes ligantes.

Analisar outros métodos de extração do ligante, como por solvente e leito em pó para reduzir ainda mais o tempo e eficiência da etapa de remoção de ligante de material cerâmico.

REFERENCIAS

ABOLHASANI, H.; MUHAMAD, N. A new starch-based binder for metal injection molding. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 210 p. 961–968, 2010.

ADAMES, J. M. **Characterization of polymeric binders for metal injection molding (MIM) process**. 2007. 217f. Tese (Doutorado em Filosofia) - University of Akron, OH, 2007.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM B527**: Standard Test Method for Determination of Tap Density of Metallic Powders and Compounds, USA, 2011.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM C1161**: Standard Test Method for Flexural Strength of Advanced Ceramics at Ambient Temperature, USA, 2008.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM C373**: Standard Test Method for Water Absorption, Bulk Density, Apparent Porosity, and Apparent Specific Gravity of Fired Whiteware Products. USA, 2006.

BAO-JUN, Z.; XUAN-HUI, Q.; YING, T. A novel binder extraction method for powder injection molding of tungsten cemented carbide. **Trans. Nonferrous Met. Soc. China**, v.13 p. 262-266, 2003.

BARLOW, F. W. **Rubber Compounding: Principles: Materials, and techniques**, 2 ed. Ohio: CRC Press, 1993.

BARNES, H. A. **A Handbook of Elementary Rheology**. Aberystwyth: University of Wales Aberystwyth, 2000.

BOSE, A. **Advances in Particulate Materials**. Petaluma: Butterworth-Heinemann, 1995.

CHEN, W. H.; JENG J. T.; JIANG, M. J.; LAI, M. S.; LIN, C. S.; WENG, K. Y. **High performance binder/molder compounds for making precision metal part by powder injection molding**, US 5421853 A, aug 09, 1994, jun 06, 1995.

CHEN, C. C.; HOURNG, L. W. Basic permeability concepts related to wick debinding in metal injection moulding. **Powder Metallurgy**, v. 44, p. 117-122, 2001.

CHEN, F.; QIAN, J. Studies on the thermal degradation of cis 1,4-polyisoprene. **Fuel**, v.81, p. 2071-2077, 2002

CORAN, A. Y. Vulcanization. In: MARK, James E.; ERMAN, Burak; EIRICH, Frederick R. (Comp.). **Science and technology of rubber**. 3. ed. United States of America: Elsevier, 2005. Cap. 7, p. 321-364.

CORBETT, W. J.; CORBETT JR., W. J. Net shape ceramic by injection molding. In: CONGRESS CERAMIC IN THE AUTOMOTIVE INDUSTRY, 1988, Detroit Michigan. **Society of Manufacturing Engineers**. Detroit: Technical Ceramics Laboratories, Inc, 1988, p. 1-11.

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

EDIRISINGHE, M. J.; EVANS, J. R. G. Properties of ceramic injection moulding formulations: Part 1 Melt theology. **Journal of Materials Science**, v. 22, p. 269-277, 1987.

ESCÓCIO, V. A.; VISCONTE, L. L. Y.; NUNES, R. C. R. Rheology and Processability of Natural Rubber Composites with Mica. **International Journal of Polymeric Materials**, v. 57, p. 374-382, 2008.

FANELLI, A. J.; SILVERS, R. D.; FREI, W. S. and MARSH, G. B. New aqueous injection molding for ceramic powders. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 72, n. 101, p. 1833-1836, 1989.

FELIX, P. C. G.; BLAZDEL, P. F.; NOGUEIRA, E. F. Q. R. Production of complex parts by low-pressure injection molding of granite powders, Part I – Preparation of feedstock, injection and debinding. 1. In: COBEF – Congresso Brasileiro de Engenharia de Fabricação, 1., 2001 Curitiba. Anais eletrônicos... Curitiba: COBEF. Disponível em: http://www.pelcor.com/library/granite_lpm.pdf. Acesso em 02 fev. 2013.

FORTULAN, C. A.; PURQUERIO, B. M. The influence of methods of injection moulding and isostatic pressing on structural ceramics performance. **Cerâmica**, v. 44, n 289. Disponível em: < http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0366-69131998000500006&script=sci_arttext>. Acesso em 15 de março de 2013.

FRIED, J. R. *Polymer Science and Technology*. New Jersey: Prentice Hall PTR, 1995.

FU, G.; LOH, N. H.; TOR, S. B.; TAY, B. Y. Analysis of demolding in micro metal injection molding. **Microsystem Technology**, v.12, p. 554–564, 2006.

GALIO, A. F. **Carga de alimentação micro-misturada para moldagem de pós por injeção e o processo de fabricação da mesma**, PI 0504392-1, agosto 2005

GEORGE, R. S.; JOSEPH, R.; GEORGE, K. E; FRANCIS; D. J. Rheological and Extrudate Behaviour of Natural Rubber Latex Reclaim Blends. **Journal of Elastomers and Plastics**, v. 27, p. 138-147, 1995.

GERMAN, R. M. **Powder Metallurgy Science**. 2. ed. Princeton, N.J.: Metal Powder Industries Federation (MPFI), 1994.

GERMAN, R. M. **Sintering Theory and Practice**. New York: John Wiley & Sons, 1996.

GERMAN, R. M.; BOSE, A. **Injection Molding of Metals and Ceramics**. Metal Powder Industries Federation, Princeton, 1997.

GERMAN, R. M. Divergences in global powder injection moulding. **Powder Injection Moulding International**, v. 2, n. 1, p. 45-49, 2008.

GOODSHIP, V. **Practical Guide to Injection Moulding**. Arburg, 2004.

GRISON, E. C.; BECKER E. J.; SARTORI, A. F. **Borrachas e seus aditivos: Componentes, influências e segredos**. Porto Alegre: Ed. Suliani, 2010.

HACHIMORI, H.; NAGAI, T.; YAMANASHI, H. **Binder composition for injection molding**,US 4898902 A, 1990.

HARIMA, E. **Estudo da moldagem de pós de alumina por injeção com ênfase na formulação e remoção de ligante**. Tese (Doutorado em Engenharia) - Programa de Pós-

Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

HUGHES, O. R.; KIM, H.; WINGEFELD, GA, **Injection moldable ceramic and metallic compositions and method of preparing the same**, US 5541249, 1996

HUNT, K. N.; EVANS, J. R. G.; MILLS, N. J.; WOODTHORPE J. Computer modelling of the origin of defects in ceramic injection moulding: Part IV Residual stresses. **Journal of Materials Science**, v. 26, p. 5229-5238, 1991.

HUZZARD, R. J.; BLACKBURR, P. S.A Water-Based System for Ceramic Injection Moulding.**Journal of the European Ceramic Society**, v. 17, p. 2 I I-2 I6, 1997.

ISAYEV, A. I.; WAN, M. Injection molding of a natural rubber compound: Simulation and experimental studies. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 71, n. 5, p. 1059-1072, 1998.

JAMALUDIN, K. R.; MUHAMAD, N.; ABOLHASANI, H.; MURTADHAHADI; RAHMAN, M. N. A. An influence of a binder system to the rheological behavior of the SS 316L metal injection molding (MIM) feedstock. In: THE INTERNATIONAL CONFERENCE ON ADVANCES IN MATERIALS AND PROCESSING TECHNOLOGIES, 2009, Kuala Lumpur, Malaysia, **Anais ...**, Kuala Lumpur, 2009.

JEFFREY, D. J.; ACRIVOS A.The Rheological Properties of Suspensions of Rigid Particles.**AIChE Journal**, v. 22, n. 3, p. 417-432, 1976.

KANG, S. J. L.**Sintering: Densification, grain growth and microstructure**. Burlington: Elsevier, 2005.

KOSMAC, T; JANSSEN, J. Low pressure injection moulding of SiC platelet reinforced reaction bonded silicon nitride.**Journal of Materials Science**, v. 3, n. 2, p. 469-474, 1997.

KRAUSS, V. A.; PIRES, E. N.; KLEIN, A. N.; FREDEL, M. C. Rheological Properties of Alumina Injection Feedstocks. **Materials Research**, v. 8, n. 2, p. 187-189, 2005.

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

- LEWIS, J. A. Binder Removal from Ceramics. **Annual Review of Materials Science**, v. 27, p.147–173, 1997.
- LI, Y.; LOU, J.; YUE, J. L. Analysis and evaluation of effects of processing steps on dimensional tolerance of PIM parts. **Journal of Central South University of Technology**, v.12, p. 33-38, 2005.
- LIN, S. T.; GERMAN, R. M. Interaction between binder and powder in injection moulding of alumina.**Journal of Materials Science**, v. 29, p. 5207-5212, 1994.
- LOH, N. H.; GERMAN, R. M. Statistical analysis of shrinkage variation for powder injection molding.**Journal of Materials Processing Technology**, v. 59, p. 278-284, 1996.
- MAGDESKI, J. S. The porosity dependence of mechanical properties of sintered alumina.**Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy**, v. 45, n. 2, p. 143-148, 2010.
- MANGELS J. A.; TRELA, W. Ceramic components by injection moulding.**Advances in Ceramics**, v. 9 Ed. J. A. Mangels (American Ceramic Society, New York), p. 220, 1984
- METZNER, A. B. Rheology of Suspensions in Polymeric Liquids. **Journal of Rheology**, v. 29, n.2, p. 739-775, 1985.
- MEWIS, J.; WAGNER, N. J. **Colloidal Suspension Rheology**. Cambridge University Press, USA, 2012, p. 393.
- MIYAKE, M.; OHYAMA, Y.;ONO, H.; SAITO, K.; TAKAYAMA, T.**Binder system for use in the metal powder and powder injection molding and debinding method by the use of the same**, US 5.627.258, 1997.
- MORITZ, T.; LENK, R. Ceramic Injection Molding: A review of developments in production technology, material and applications. **Powder Injection Moulding International**, v. 3, n.3, p. 23-34, 2009.
- MÜLLER, T; PIOTTER, V.; PLEWA K.; GUTTMANN, M.;• RITZHAUPT-KLEISSL, H.; HAUSSELT, J. Ceramic micro parts produced by micro injection molding: latest developments. **Microsystem Technology** v. 16, p.1419–1423, 2010.

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

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

MUTSUDDY, B.C. Injection Molding In: **Engineered Materials Handbook**, v. 4: Ceramic and glasses. ASM International, p. 173-180, 1991.

NAVARRO, R. F. **Fundamentos de Reologia de Polímeros**. EDUCS, Caxias do Sul, 1997, p. 264.

NISHIMURA, K.; YOSHINO, K. A. **Binder system for use in the injection molding of sinterable powders and molding compound containing the binder system**.US 5380179, 1995.

NOGUEIRA, R. E. F. Q.; EDIRISINGHE, M. J. and GAWNE, D. T. Fabrication of engineering ceramics by injection moulding a suspension with optimum powder properties, part II: Mechanical properties and wear behaviour. **Journal of Materials Science**, v. 28, p. 4821-4828, 1993.

NOVAK, S.; OLHERO, S. M. H.; FERREIRA, J. M. F.; ZUPANČIČ, A. Rheological properties of paraffin suspensions of surface-modified alumina powder for low-pressure injection moulding. **Rheol. Acta**, v.43, p. 559–566, 2004.

OLIVEIRA, R. V. B. **Moldagem de alumina por injeção**: estudo das interações entre os componentes e dos processos de remoção dos polímeros, parafina e surfactante em peças com diferentes geometrias. Tese (Doutorado em Química) - Curso de PósGraduação em Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.

PAUL LIN, S. T.; GERMAN, R. M. The influence of powder loading and binder additive on the properties of alumina injection-moulding blends. **Journal of Materials Science**, v. 29, p. 5367-5373, 1994.

RAHAMAN, M. N. **Ceramic Processing and Sintering**, 2 ed. New York: Marcel Dekker, 2003.

RICHERSON, D. W. **Modern Ceramic Engineering**, 3 ed., Boca Raton: Taylor & Francis, p. 217-226, 2006.

SETOR 1. **Esquema de Classificação dos Fluidos Segundo Comportamento Reológico**. Disponível em: <http://www.setor1.com.br/analises/reologia/cla_ssi.htm>. Acesso em 15 de janeiro de 2013.

SETZ, L. F. G.; SILVA, A. C.; SANTOS, S. C.; MELLO-CASTANHO, S. R. H.; MORELLI, M. R. Análise reológica de suspensões cerâmicas concentradas: abordagem viscoelástica. CBECMAT: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 20., 2012, Joinville – SC. **Anaiseletrônicos...**Joinville, 2012.

SHAEFFER, P. T. B. The advantage of low pressure injection molding. **Journal Mat Tech**, v. 8, p. 57-59, 1993.

SHAW, H. M.; EDIRISINGHE, M. J.; HOLDING, S. Binder degradation and redistribution during pyrolysis of ceramic injection mouldings. **Journal of Materials Science Letters**, v. 12, p.1227-1230, 1993.

SIMPSON, R. B (editor). **Rubber Basics**. Shropshire: Rapra Technology, 2002.

THÜMMLER, F.; OBERACKER, R. **An introduction to powder metallurgy**. London: Institute of Materials, pagina 312, 1993.

TOKI, S.; SICS, I.; HSIAO, B. S.; TOSAKA, M.; POOMPRADUB, S.; IKEDA, Y.; KOHJIYA, S. Probing the Nature of Strain-Induced Crystallization in Polyisoprene Rubber by Combined Thermomechanical and In Situ X-ray Diffraction Techniques. **Macromolecules**, v. 38, p. 7064-7073, 2005.

TOSHIHIRO, K.; TAKESHI F. **Thermoplastic resin composition for flexible molding material and injection molded article**, JP2007145957 (A), 2007.

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

WACHTMAN, J. B.; CANNON, W.R; MATTHEWSON, M. J. **Mechanical Properties of Ceramics**. 2 ed. USA: John Wiley & Sons, p. 100, 2009.

WEI, W. J., WU, R.; HO, S. Effects of pressure parameters on alumina made by powder injection moulding. **Journal of the European Ceramic Society**, v.20, p.1301-1310, 2000.

WEIL, K. S.; NYBERG, E.; SIMMONS, K. A new binder for powder injection molding titanium and other reactive metals. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 176 p. 205–209, 2006.

WOODTHORPE, J.; EDIRISINGHE, M. J.; EVANS, J. R. G. Properties of ceramic injection moulding formulations III, **Journal of Material Science**, v. 24, p.1038-48, 1989.

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

ZORZI, J. E.; PEROTTONI C. A.; JORNADA, J. A. H. Moldagem por injeção em baixa pressão de peças complexas de cerâmicas avançadas produzidas com pós submicrométricos. **Cerâmica**, v. 50, n.315, p. 202-208, 2004.

YAHYA, Y. S. R.; AZURA, A. R.; AHMAD Z. Effect of Curing Systems on Thermal Degradation Behaviour of Natural Rubber (SMR CV 60). **Journal of Physical Science**, v.22, n.2, p. 1–14, 2011.