

João Pedro Veiga de Almeida Correia

Desenvolvimento de formulações de alumina para moldação por injeção de pós a média pressão (MPIM) — Estágio no CTCV

Dissertação do Mestrado Integrado em Engenharia Química, orientado pela Professora Doutora Luísa Maria Rocha Durães e pelo Doutor Hélio Rui Caldeira da Silva Jorge e apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Janeiro de 2013



UNIVERSIDADE DE COIMBRA



Fotografia da capa: peças produzidas por MPIM após vários estágios do processamento  
Peça após injeção (superior esquerda), peça após remoção do ligante (superior direita), peça  
injetada com bolha de ar (inferior esquerda) e peça sinterizada (inferior direita).





# CTCV

O autor agradece toda a disponibilidade e colaboração da  
Unidade de Novos Materiais e Aplicações do  
Centro Tecnológico da Cerâmica e do Vidro  
que tornou possível a realização deste trabalho.



## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço especialmente ao Doutor Hélio Jorge pelo apoio e disponibilidade recebido ao longo do período de estágio e pela orientação e “*know-how*” compartilhados sobre a temática, sem os quais esta dissertação não seria possível.

Agradeço de igual modo à Professora Doutora Luísa Durães pelo acompanhamento constante e preenchimento das lacunas que foram surgindo no decorrer deste trabalho.

Ao CTCV, pelos meios facultados, e a todos aqueles que de alguma forma partilharam o seu conhecimento ou conviveram nas horas vagas, em especial ao Eng. Luc Hennetier. Obrigado pela experiência profissional.

A todos os meus amigos pelo apoio e camaradagem prestados e em especial à Vania Pinto, minha namorada, pela imensa paciência, ajuda e encorajamento transmitidos!

Aos meus pais por possibilitarem a meu percurso académico e à minha família que sempre me apoiou e esteve presente em todos os momentos triunfados.

A todos, o meu muito Obrigado.





## RESUMO

O objetivo deste trabalho é o desenvolvimento de formulações para a moldação por injeção de pós (PIM) a média pressão ( $5 < P < 50$  bar). Estas formulações baseiam-se na mistura a quente de um ligante orgânico a um pó inorgânico de forma a criar misturas termoplásticas designadas por *feedstocks*. Foram utilizados pós de óxido de alumínio com granulometrias diferentes ( $d_{50} \approx 0,7$  e  $2,0 \mu\text{m}$ ) e dois ligantes à base de ceras de parafinas (uma formulação do CTCV e outro de origem comercial).

O principal ponto de estudo das formulações prende-se na análise do seu comportamento reológico e adequabilidade para serem injetados a média pressão, pois é o ligante que confere capacidade de escoamento à mistura. Este comportamento foi analisado com um viscosímetro rotacional *Brookfield*. A partir desses dados, é estabelecida uma carga de sólidos dita ótima, que é testada em processamento. Nos ensaios reológicos de todos os *feedstocks*, foi observado um comportamento pseudoplástico, isto é, decréscimo da viscosidade com o aumento da taxa de corte. Foi adotado um método próprio para a determinação da carga de sólidos ótima, tendo-se obtidos valores bastante dispersos: 46%, 55%, 59% e 63% vol. As misturas com ligante comercial foram formuladas com carga maior, porém apresentaram viscosidade (28 e 82 Pa.s) muito inferior à das misturas com cera de parafina (136 e 140 Pas), o que revela que esse ligante terá melhores características de estabilização da mistura.

Os *feedstocks* resultantes tiveram comportamentos distintos no processamento, sendo que o *feedstock* de pós mais grosso e cera de parafina foi o mais bem-sucedido, isto é, com defeitos não críticos, com grau de densificação satisfatório (96,8%) e retração linear entre 16,2% e 17,2%. Com os restantes *feedstocks*, foram produzidas peças com alguns defeitos críticos não aceitáveis: deformação/empeno, defeitos de injeção e marcas de fluxo de injeção.

Sabe-se que a densificação num processo de sinterização é tanto maior quanto maior for a concentração de sólidos ou menor for a granulometria do pó. Deste estudo, ficou demonstrado que a granulometria é um factor com maior impacto no grau de densificação do que a carga de sólidos, pois verificou-se que independentemente da carga de sólidos, as misturas de pó fino foram aquelas com maior grau de densificação. Por outro lado, quando estes dois parâmetros são maximizados, ou seja, no *feedstock* com pó de  $d_{50} = 0,7\text{mm}$  e  $\phi = 63\%$ , obteve-se o maior grau de densificação - 98,1%.

A metodologia de determinação da carga de sólidos ótima, apesar de não ter sido totalmente validada, pode originar bons resultados caso sejam aplicados pequenos ajustes, que venham a ser estudados em trabalho futuro.



## ABSTRACT

The aim of this work is the development of formulations for powder injection moulding (PIM) using medium pressure moulding machines ( $5 < P < 50$  bar). These formulations are based on a mixture of molten organic binder and inorganic powder in order to produce a thermoplastic mixture commonly called feedstock. Aluminium oxide powders with different particle size ( $d_{50} \approx 0,7$  e  $2,0 \mu\text{m}$ ) and two paraffin wax based binders were used - one formulation from CTCV and other product from the market).

The main issue of the study of these formulations is to analyse its rheological behaviour and the suitability for injection process at medium pressure, since the binder gives to the mixture flowability. This behaviour was analysed with a *Brookfield* rotational viscometer, from which data it is established an optimal feedstock solids loading, then tested in the processing procedures. Rheological measurements showed in all molten feedstocks a pseudoplastic behaviour - viscosity decreases when shear rate increase. A method for optimal solids loading determination was suggested, delivering highly scattered values: 46%, 55%, 59% and 63% vol. It is shown that commercial binder makes possible a higher solids loading mixtures and a remarkable low viscosity (28 and 82 Pa.s) when compared to the paraffin wax based mixtures (136 and 140 Pa.s) – so could evidences that that binder has a better mixture stabilization characteristics.

When processed, feedstocks had distinct behaviours and the feedstock with thicker powder and paraffin wax was the most successful, i.e. with non-critical defects, adequate densification (96,8%) and a linear retraction between 16,2% and 17,2%. The remaining parts were produced with other three feedstocks with non-acceptable critical defects: deformation/distortion, injection defects and injection flow markings.

It is known that sintering densification is higher for the much powder filled feedstocks or finer powder. In this study, it was shown that the particle size has a higher influence on the densification than the solids loading, since regardless of the solids loading, the finer powder mixtures had the higher densification. On the other hand, when these two parameters are maximized i.e the feedstock with  $d_{50} = 0,7$  mm powder and  $\phi = 63\%$ , the alumina parts reached 98,1% of densification.

Although it has not been fully validated, the methodology for optimal solids loading determination appear to need some adjustments to enhance the results, if future work will follow.



# ÍNDICE

AGRADECIMENTOS .....	i
RESUMO .....	iii
ABSTRACT .....	v
ÍNDICE.....	vii
ÍNDICE DE FIGURAS .....	ix
ÍNDICE DE TABELAS .....	x
LISTA DE ACRÓNIMOS .....	xi
<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>1.1 Motivação e objetivos .....</b>	<b>1</b>
<b>1.2 Estrutura da dissertação .....</b>	<b>3</b>
<b>2 A TECNOLOGIA P.I.M.....</b>	<b>5</b>
<b>2.1 Pós inorgânicos.....</b>	<b>6</b>
<b>2.2 Ligante .....</b>	<b>7</b>
<b>2.3 Preparação do <i>feedstock</i> .....</b>	<b>9</b>
<b>2.4 Injeção.....</b>	<b>12</b>
<b>2.5 Remoção do ligante ou <i>debinding</i> .....</b>	<b>14</b>
<b>2.6 Sinterização .....</b>	<b>15</b>
<b>3 CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA DO FEEDSTOCK.....</b>	<b>17</b>
<b>3.1 Propriedades reológicas .....</b>	<b>17</b>
<b>3.2 Técnicas de determinação do CPVC .....</b>	<b>20</b>
<b>3.2.1 Reometria de binário (<i>Plastograph</i>).....</b>	<b>20</b>
<b>3.2.2 Viscosimetria rotacional (<i>Brookfield</i>) .....</b>	<b>22</b>
<b>4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....</b>	<b>25</b>
<b>4.1 Caracterização dos materiais.....</b>	<b>25</b>
<b>4.1.1 Massa volúmica.....</b>	<b>25</b>
<b>4.1.2 Caracterização térmica .....</b>	<b>25</b>
<b>4.1.3 Caracterização morfológica.....</b>	<b>26</b>
<b>4.2 Materiais.....</b>	<b>27</b>
<b>4.2.1 Óxido de Alumínio.....</b>	<b>27</b>
<b>4.2.2 Ligantes .....</b>	<b>30</b>
<b>4.3 Procedimento experimental .....</b>	<b>31</b>
<b>4.3.1 Preparação do <i>Feedstock</i>.....</b>	<b>31</b>
<b>4.3.2 Medição da viscosidade .....</b>	<b>33</b>
<b>4.3.3 Injeção .....</b>	<b>33</b>

4.3.4	<i>Debinding</i> .....	34
4.3.5	Sinterização.....	35
5	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	37
5.1	Viscosidade dos ligantes .....	37
5.2	Comportamento reológico dos <i>feedstocks</i> .....	37
5.3	Efeito da carga de sólidos na viscosidade.....	39
5.4	Preparação e injeção dos <i>feedstocks</i> .....	43
5.5	<i>Debinding</i> .....	50
5.6	Sinterização.....	53
6	<b>CONCLUSÃO</b> .....	59
7	<b>INVESTIGAÇÕES FUTURAS</b> .....	61
	<b>Bibliografia</b> .....	63
	<b>ANEXOS</b> .....	67
	ANEXO A. ....	69
	ANEXO B1. ....	71
	ANEXO B2. ....	72
	ANEXO C. ....	73
	ANEXO D. ....	75
	Análise STA do ligante comercial e dos componentes puros utilizados.....	75

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Representação esquemática do processo de Moldação por Injeção de pós. (CTCV)	5
Figura 2.2 Interação do agente emulsionante no feedstock. (Retirada de Reis, 2011) <sup>[1,3]</sup>	9
Figura 2.3 Câmaras de mistura de equipamentos: <i>Z-Blade</i> (esquerda) e <i>Plastograph</i> (direita). (CTCV)	10
Figura 2.4 Representação das partículas de pó (negro) no feedstock com excesso de ligante (esquerda), em carga crítica (centro) e em excesso de pó (direita). (Adaptado de German e Bose, 1997) <sup>[1]</sup>	12
Figura 2.5 Representação esquemática de uma máquina de injeção. (Adaptado de Jorge, 2008) <sup>[2]</sup>	13
Figura 2.6 Evolução da estrutura das partículas durante a sinterização. (Adaptado de German e Bose 1997)	16
Figura 3.1 Viscosidade vs taxa de corte dos fluidos exemplificados. <sup>[27]</sup>	18
Figura 3.2 Efeito da temperatura na viscosidade dos feedstock. (Retirada de Castro, 2001)	19
Figura 3.3 Equipamento de reometria de binário: <i>Plastograph EC, Brabender</i> . (CTCV)	20
Figura 3.4 Exemplo das adições sucessivas e comportamento instável na preparação de um feedstock para HPIM de aço inoxidável. (CTCV)	21
Figura 3.5 Exemplo do comportamento do binário e da instabilidade de um <i>feedstock</i> para HPIM de carboneto de tungstênio com a CPVC de 57%v. (CTCV)	22
Figura 3.6 Viscosímetro de <i>Brookfield</i> com <i>spindle</i> .	23
Figura 4.1 Micrografias de SEM do pó de alumina AL1.	28
Figura 4.2 Micrografias de SEM do pó de alumina AL2.	29
Figura 4.3 Sistema de mistura de feedstock utilizado. (CTCV)	32
Figura 4.4 Máquina de injeção MPIM <i>Goceram</i> com molde introduzido. (CTCV)	33
Figura 4.5 Molde de aço inoxidável e dimensões da cavidade de enchimento. (CTCV)	34
Figura 4.6 Estufa de debinding utilizada. (CTCV)	35
Figura 4.7 Forno de sinterização utilizado. (CTCV)	36
Figura 5.1 Reograma das misturas com AL1.1 com diversas cargas de sólidos.	38
Figura 5.2 Reograma das misturas com AL2.1 com diversas cargas de sólidos.	38
Figura 5.3 Análise da viscosidade vs carga de sólidos dos feedstocks AL1.1 (◆) e AL2.1 (■).	39
Figura 5.4 Análise da viscosidade vs carga de sólidos dos feedstocks AL1.2 (◆) e AL2.2 (■).	40

Figura 5.5 Comportamento da viscosidade vs velocidade de rotação do <i>spindle</i> dos feedstocks AL1.1 e AL2.1 com uma carga de sólidos de 46 e 55%v, respectivamente.	42
Figura 5.6 Amostra das peças injetadas (em verde) do feedstock AL2.2.	44
Figura 5.7 Peça com compactação heterogénea e bolha de ar (feedstock AL2.2).	45
Figura 5.8 Peça colada à parte superior do molde, ponto de injeção partido.	46
Figura 5.9 Manchas cinza (feedstock AL1.1, esquerda) nas peças injetadas.	46
Figura 5.10 Retração linear (em relação às dimensões do molde) vs carga de sólidos.	49
Figura 5.11 Peças sinterizadas com debinding feito em vários suportes.	50
Figura 5.12 Peças após debinding dos feedstocks utilizados.	51
Figura 5.13 Peças e pinos empenados, feedstock AL1.1.	53
Figura 5.14 Peças sinterizadas, no suporte cerâmico e anéis de controlo de temperatura.	54
Figura 5.15 Peças sinterizadas com impurezas e defeitos.	54
Figura 5.16 Massa volúmica e grau de densificação vs carga de sólidos das peças.	55
Figura 5.17 Retração linear (em relação às peças em verde) vs carga de sólidos.	56
Figura D1 Curvas de DSC do <i>Siliplast</i> e dos componentes puros (Cera de Parafina e Ácido Esteárico).	75
Figura D2 Curvas de TG do <i>Siliplast</i> e dos componentes puros (Cera de Parafina e Ácido Esteárico).	75

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 Definição das características ideais do pó inorgânico para o processo PIM (Adaptada de German e Bose, 1997) <sup>[1]</sup>	6
Tabela 2.2 Características do ligante ideal para o processo PIM (Adaptada de German e Bose 1997) <sup>[1]</sup>	8
Tabela 4.1 Principais características das duas aluminas utilizadas	27
Tabela 4.2 Propriedades da cera de parafina	30
Tabela 4.3 Propriedades do ácido esteárico	31
Tabela 4.4 Propriedades do <i>Siliplast LP65</i>	31
Tabela 4.5 Misturas preparadas	31
Tabela 4.6 Parâmetros de entrada da máquina de injeção	34
Tabela 5.1 Viscosidade dos ligantes	37
Tabela 5.2 Feedstocks e cargas de sólidos utilizadas no processamento	42
Tabela 5.3 Comparação da viscosidade dos feedstocks entre a etapa de preparação para a	



caracterização e para a injeção	43
Tabela 5.4 Condições de operação e problemas associados na injeção do feedstock	
AL1.2	48
Tabela 5.5 Inspeção visual de defeitos nas peças injetadas em cada feedstock após	
<i>debinding</i>	52
Tabela 5.6 Remoção média do ligante para cada feedstock	53
Tabela 5.7 Inspeção visual de defeitos nas peças injetadas em cada feedstock após	
sinterização	55

## LISTA DE ACRÓNIMOS

### Símbolos

$E_a$	Energia de ativação do escoamento, J/mol
$k_0$	Índice de consistência, Pa.s <sup>n</sup>
$m$	Massa, g
$n$	Expoente da equação de <i>Ostwal-de-Waele</i> ou lei de potência
#	Número
$R$	Constante dos gases perfeitos, 8,314 J/mol
$t$	Tempo, s
$T$	Temperatura, °C
$v$	Fração volúmica
$V$	Volume, m <sup>3</sup>
$w$	Fração mássica

### Letras Gregas

$\dot{\gamma}$	Taxa de corte, s <sup>-1</sup>
$\eta$	Viscosidade, Pa.s
$\eta_0$	Viscosidade à temperatura de referência, Pa.s
$\rho$	Massa volúmica, kg/m <sup>3</sup>
$\sigma$	Desvio padrão
$\tau$	Tensão de corte, Pa
$\phi$	Concentração de sólidos, % (volume)

## Índice inferior

a	Aparente
l	Ligante

## Abreviaturas

CIM	Ceramic Injection Moulding
CPVC	Critical Powder Volume Concentration
CTCV	Centro Tecnológico da Cerâmica e do Vidro
DSC	Differential Scanning Calorimetry
HPIM	High Pressure Injection Moulding
ISO	International Standard Organization
LPIM	Low Pressure Injection Moulding
MIM	Metal Injection Moulding
MPIM	Medium Pressure Injection Moulding
PIM	Powder Injection Moulding
PTCR	Process Temperature Control Ring
RPM	Rotações por minuto
STA	Simultaneous Thermal Analysis
T	Temperatura
TG	Thermogravimetry
ALx.y	<i>Feedstock</i> produzido com a alumina x e ligante y (ex. AL1.2, alumina 1 com ligante 2)





# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1 Motivação e objetivos

A moldação por injeção de pós (PIM, do inglês *Powder Injection Moulding*) é uma tecnologia industrial de produção “*near-net shape*” que tem vindo a ocupar um lugar bastante significativo na indústria mundial de peças de alta performance, predominantemente de geometria complexa, com base em pós submicrométricos ou micrométricos cerâmicos ou metálicos <sup>[1]</sup>. Ao pó é adicionado um ligante termoplástico, formando assim um material com plasticidade adequada para que possa ser injetado num molde tal como acontece na injeção de plásticos, sendo necessário poucas modificações nos equipamentos.

O principal objetivo desta dissertação visa a caracterização reológica de misturas de pó de óxido de alumínio, com ligantes orgânicos, conhecidas habitualmente por *feedstock* <sup>[2]</sup>, com vista à otimização da sua composição e aperfeiçoamento do processo de moldação por injeção a média pressão (MPIM, do inglês *Medium Pressure Injection Moulding*) bem como os processos de remoção do ligante ou *debinding* e sinterização.

O ligante, geralmente um polímero termoplástico, tem um papel fundamental no processamento, já que influencia todas as etapas do processo de produção. A homogeneidade da mistura com o pó, a estabilidade no processo de injeção, a ocorrência de defeitos no *debinding* e as características da peça final após sinterização, são resultados que podem ser afetados pelo ligante utilizado <sup>[3]</sup>. Portanto, este tem de apresentar uma viscosidade baixa o suficiente para permitir fluidez à temperatura de injeção, mas não demasiado baixa para que possa ocorrer a separação de fases entre o ligante e o pó aumentando a probabilidade de ocorrência de defeitos.

Para que seja possível a injeção, a injetora é aquecida consoante as características do *feedstock* e este é sujeito a compressão, normalmente por um parafuso “sem fim”, de modo a ser injetado num molde com a forma específica da peça final. É devido a estas condições que o estudo da reologia do *feedstock* é tão importante para compreender o efeito da mistura ligante/pó. A peça moldada segue então para a etapa de *debinding*, onde o ligante irá ser parcialmente removido, deixando a peça mais frágil. A rigidez final característica dos metais ou cerâmicos é obtida após sinterização, onde a peça é levada ao forno a uma temperatura inferior à temperatura de fusão do pó, mas superior à temperatura de fusão do ligante. Durante a sinterização o ligante remanescente é removido e o pó cria ligação e difusão entre si, ocorrendo densificação e, por consequência, retração da peça. Esta retração será dimensionalmente uniforme caso o *feedstock* seja homogéneo.

## Introdução

---

Dependendo do objetivo ou apenas por razões económicas, o *feedstock* pode ser comprado ou preparado pelo utilizador, caso tenha conhecimentos para o efeito. Esta questão é bastante pertinente devido à existência de variados tipos de ligante que conduzem a diferentes formas de *debinding*, e por consequência, diferentes características após sinterização.

Os processos de *debinding* derivam de três características base, podendo estas ser térmicas, de dissolução ou catalíticas sendo este último uma combinação das duas anteriores. O *debinding* térmico consiste geralmente na remoção do ligante através da sua fusão e escoamento ou degradação por oxidação, o que apesar de simples é bastante moroso. O *debinding* por dissolução consiste, na maioria dos casos, na utilização de um solvente orgânico para a remoção do ligante, já que este é habitualmente polimérico. Assim, este processo é aquele que leva menos tempo a decorrer, mas também o mais dispendioso explicado pelo elevado custo destes solventes. Portanto, devido às características do *debinding*, esta é uma etapa bastante morosa e dispendiosa, necessitando assim de crítica otimização.

Existem variadas técnicas de caracterização reológica de fluidos porém, a técnica mais exata de caracterização de *feedstock* para PIM é a reometria capilar, sendo também esta a menos expedita e fácil de utilizar. Devido a este facto, foram utilizados dois aparelhos de reometria rotacional, com métodos de análise diferentes, para caracterizar o *feedstock* e determinar o valor crítico da carga de sólidos (CPVC, do inglês *Critical Powder Volume Concentration*). Um dos dispositivos, permite simultaneamente a mistura dos componentes e medição do binário e temperatura do *feedstock*. Este reómetro de binário não é considerado um aparelho de caracterização reológica, mas sim um aparelho utilizado para a determinação da CPVC. O segundo dispositivo efetua medição do corte exercido no fluido e, através de uma tabela de conversão, é possível converter as medições em viscosidades <sup>[1-4]</sup>.

Para PIM de baixa e média pressão, não existe uma metodologia adotada para a determinação da carga de sólidos crítica, já que é uma tecnologia pioneira no seu sector. Assim, em primeira instância, o principal desafio deste trabalho consiste no estudo de *feedstocks* de baixa viscosidade, passíveis de ser injetados, de modo a desenvolver essa mesma metodologia.

Todos os materiais/dispositivos utilizados nas etapas deste estudo foram facultados pelo CTCV, recebidos gratuitamente pelos fabricantes dos compostos para a produção do *feedstock* ou com o apoio do DEQ-FCTUC.

## 1.2 Estrutura da dissertação

Esta dissertação está organizada em 7 capítulos de forma contínua e coerente com o trabalho realizado. Deste modo, irá ser apresentada uma descrição completa do processo produtivo PIM no capítulo 2 e uma abordagem teórica e prática, das técnicas de caracterização reológica de fluidos no capítulo 3.

No capítulo 4, é apresentado o procedimento experimental, bem como todas as técnicas de caracterização dos componentes dos *feedstocks*. Os resultados experimentais e sua discussão, são apresentados no capítulo 5.

Por fim, esta dissertação termina com uma conclusão geral do estudo efetuado, no capítulo 6, e sugestões para investigações futuras, no capítulo 7, seguindo-se a bibliografia e anexos.





## 2 A TECNOLOGIA P.I.M.

A técnica de moldação por injeção é bastante conhecida e aplicada para dar formas específicas a polímeros, principalmente os termoplásticos. Estes têm um custo atual de produção, com o qual os materiais metálicos e cerâmicos não conseguem competir em condições normais. Assim, esta desvantagem é compensada com características como: altas temperaturas de utilização, propriedades elétricas/magnéticas e resistências mecânicas maiores que as dos polímeros <sup>[4-7]</sup>.

Devido a estes factores, a tecnologia PIM tem tido um grande crescimento na sua utilização desde 1980, pela sua possibilidade de produzir em série peças moldadas de “*near-net shape*”, complexas e de alta densidade. Apesar das suas características únicas, é uma técnica não muito explorada, havendo ainda escassa bibliografia na vertente de baixa e média pressão da tecnologia PIM. Por isso, existem algumas vertentes de possível inovação, tal como a aquela que é explorada nesta dissertação <sup>[5, 8]</sup>.

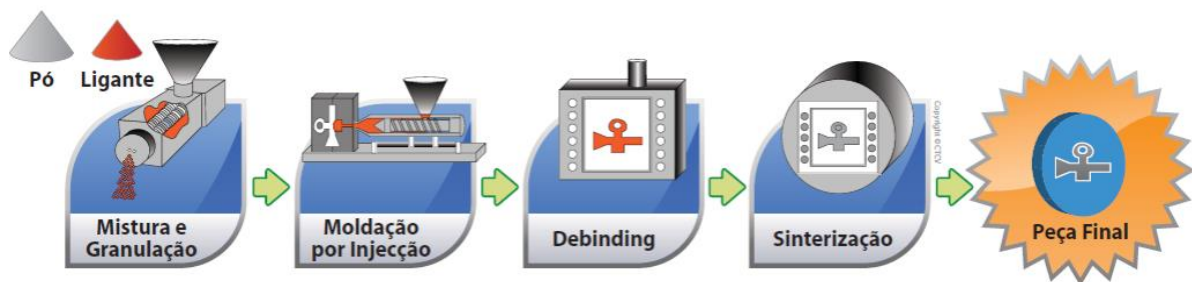


Figura 2.1 Representação esquemática do processo de Moldação por Injeção de pós. (CTCV)

O processo pode ser descrito sucintamente em quatro passos como mostra a Figura 2.1. É efetuada a mistura do pó e do ligante, sendo este último constituído por uma cera ou um polímero, que tem por objetivo permitir o escoamento da mistura. O *feedstock* é então injetado num molde, de modo a obter a forma final da peça, e é feito o *debinding* consoante as características do ligante. A sinterização densifica a peça e confere-lhe características semelhantes ao pó utilizado, atingindo habitualmente valores acima de 95% da massa específica deste <sup>[1,5]</sup>. Como consiste num processo “*near-net shape*”, o custo de produção, um pouco mais elevado relativamente aos processos convencionais para produção de peças metálicas ou cerâmicas, é compensado pelo facto de não ser necessário acrescentar etapas de acabamento da peça.

A tecnologia PIM divide-se em vários grupos. Numa primeira escala em moldação por injeção de cerâmicos (CIM, do inglês *Ceramic Injection Moulding*) e em moldação por

injeção de metais (MIM, do inglês *Metalic Injection Moulding*). Dentro destas vertentes, temos a injeção a alta pressão (HPIM, do inglês *High Pressure Injection Moulding*), a injeção a baixa pressão (LPIM, do inglês *Low Pressure Injection Moulding*) e entre estas, a injeção a média pressão (MPIM). Apesar de a HPIM (> 50 bar) poder criar peças mais complexas e robustas, tem um custo acrescido, tanto na injetora e nos moldes a utilizar como na manutenção do equipamento, o que torna esta vertente do processo PIM mais dispendiosa. Por outro lado, como a LPIM utiliza baixas pressões (< 5 bar), os materiais da maquinaria não necessitam de ter tanta robustez e, por isso, apresentam custos de aquisição e utilização menos onerosos e, por si só, mais atrativos. Por fim, a MPIM conjuga as vantagens e desvantagens das suas semelhantes, podendo criar peças mais complexas e robustas que a LPIM utilizando moldes de menor custo acrescido.

Para o processo PIM são utilizados diversos pós de origem cerâmica ou metálica, dando nome ao processo CIM ou MIM, respetivamente. Pós frequentemente utilizados são o aço inoxidável e o carboneto de tungsténio no caso de MIM e, óxido de zircónio e óxido de alumina no caso de CIM.

### 2.1 Pós inorgânicos

O pó, que pode ser metálico ou cerâmico, é o material que dá as propriedades à peça final e deve ser escolhido consoante o objetivo. Este deve ser o mais puro possível, de forma a evitar contaminações e possíveis defeitos advindos destas. O pó utilizado na execução desta dissertação é o pó de óxido de alumínio, também conhecido por alumina. Segundo German e Bose, (1997)<sup>[1]</sup>, o pó ideal para o processo PIM tem as características descritas na Tabela 2.1.

---

**Tabela 2.1 Definição das características ideais do pó inorgânico para o processo PIM  
(Adaptada de German e Bose, 1997)<sup>[1]</sup>**

---

Dimensão de partícula entre 0,5 e 20 µm e mediana entre 4 e 8 µm
Distribuição do tamanho de partículas bastante estreita ou bastante larga
Densidade aparente maior do que 50% da densidade teórica
Não se aglomerar
Partículas aproximadamente esféricas, com um rácio de proporção ligeiramente acima da unidade, próximo de 1.2
Ângulo de contacto em repouso acima de 55°
Partículas densas e livres de espaços vazios
Baixo perigo de explosão e toxicidade
Superfície de partículas limpa
Mínima separação entre a fase líquida e sólida

---

É desejável que o pó tenha uma dimensão entre 0,5 a 20  $\mu\text{m}$ , e geometria aproximadamente esférica. Apesar de partículas mais finas, devido ao maior empacotamento, serem vantajosas para o processo de sinterização, estas são mais dispendiosas de adquirir. A utilização de misturas de pós com granulometrias diferentes é também conhecida, para que as partículas de menor dimensão preencham os interstícios criados pelas partículas de maior dimensão, obtendo assim melhores resultados de sinterização, com um acréscimo de custos suportável <sup>[1]</sup>.

As propriedades do pó, como a distribuição do tamanho e o tamanho das partículas, a área de superfície, presença de contaminantes, o atrito entre partículas, os revestimentos ou a estrutura interna de partículas, influenciam diretamente o processo PIM. Estas propriedades das partículas estão bastante interligadas, pois partículas de forma aproximadamente esférica apresentam melhor escoamento, enquanto que partículas mais irregulares apresentam melhor retenção de forma no *debinding* e sinterização. Por isso, um pó com um misto de características, ou uma mistura de pós com partículas esféricas e irregulares, deve ser utilizado de modo a que sejam minimizados os defeitos <sup>[1]</sup>.

As partículas esféricas permitem elevados graus de empacotamento, possibilitando uma maior carga de sólidos e, conseqüente, maior grau de densificação da peça. Por outro lado, as partículas irregulares, com menor grau de empacotamento, facilitam a etapa de *debinding* levando a uma menor probabilidade de ocorrência de defeitos.

As características dos pós estão diretamente relacionadas com as técnicas de formação dos pós utilizadas. Os pós metálicos e ligas são produzidos principalmente por atomização, precipitação ou reação química, criando partículas de forma perfeitamente esférica. Este facto é então vantajoso no empacotamento das partículas. Os pós cerâmicos, por serem frágeis, são geralmente sujeitos a trituração e moagem, sendo que a capacidade de formar partículas mais pequenas depende da eficiência de quebra. Por outro lado, as partículas de pó assumem normalmente formas irregulares mais vantajosas para etapa de *debinding* <sup>[1]</sup>.

## 2.2 Ligante

O ligante é o composto que entra no processo para conferir moldabilidade ao *feedstock*, possibilitando a sua injeção e moldação. Este é também responsável pela homogeneidade da distribuição das partículas no *feedstock* bem como pela retenção de forma da peça até à etapa de sinterização. É geralmente constituído por uma mistura de polímeros termoplásticos ou ceras de parafina, compostos estes que normalmente têm pouca afinidade ao pó. Aditivos com ação emulsionante podem também ser incorporados.

## A Tenologia P.I.M.

---

Esta mistura de ligante é então adicionada ao pó para lhe conferir capacidade de fluir e preencher todas as cavidades do molde, sem que ocorra separação de fases. Se o *debinding* for introduzido na etapa de sinterização, todo o ligante vai ser removido continuamente. Caso o *debinding* seja efetuado numa etapa individual, o ligante é parcialmente removido de modo a manter a forma da peça até à sinterização [9,10].

Após sinterização, todo o ligante deve estar removido, não deixando qualquer resíduo que possa contaminar ou influenciar a qualidade da peça final [1-2].

Não existe um ligante perfeito, mas a escolha do ligante deve seguir uma lista de atributos indispensáveis, como mostra a Tabela 2.2, para que não ocorram dificuldades nas etapas do processamento do *feedstock*.

**Tabela 2.2 Características do ligante ideal para o processo PIM (Adaptada de German e Bose 1997) [1]**

<b>Características de escoamento</b> Viscosidade menor que 10 Pa.s à temperatura de injeção Forte e rígido após arrefecimento Moléculas pequenas de modo a não influenciarem a orientação das partículas de pó Não influenciável pela orientação do escoamento	<b>Debinding</b> Produtos de decomposição não tóxicos ou corrosivos Sem conteúdo contaminante Temperatura de decomposição acima da temperatura de injeção e abaixo da temperatura de sinterização Remoção completa até à sinterização
<b>Fabrico</b> Disponível e económico Período de armazenamento longo e baixa adsorção de água Não degradável por reaquecimento (reutilizável) Baixo coeficiente de expansão térmica Ambientalmente aceitável e seguro	<b>Interação com o pó</b> Boa aderência às partículas Inerte com o pó nas condições de injeção Estável termicamente durante o processamento

A utilização de certos componentes permite que o ligante ganhe um maior número de características supramencionadas. O componente presente em maior quantidade no ligante é o responsável por fornecer as propriedades básicas ao *feedstock*, enquanto que a maioria dos restantes adiciona algumas das suas características à mistura. Os dois componentes em maior quantidade devem ter propriedades físicas e químicas diferentes, para que na etapa de *debinding* apenas um deles seja removido, enquanto que o outro mantém a estrutura da peça moldada durante este processo. Assim, o restante ligante apenas é removido numa primeira etapa do ciclo de sinterização.

Agentes com ação emulsionante têm um papel bastante importante no *feedstock*, pois facilitam a adesão do ligante à superfície do pó. Esta ação reduz significativamente a

viscosidade da mistura e, conseqüentemente, permite a carga de sólidos crítica da mistura. Geralmente os agentes emulsionantes são adicionados ao ligante antes da mistura deste com o pó, mas podem ser adicionados ao pó de modo a efetuarem um pré-tratamento da superfície das partículas do pó antes da mistura deste com o ligante. Outros tipos de aditivos frequentemente utilizados são plastificantes e lubrificantes.

O agente emulsionante possui afinidade química com a superfície das partículas de pó, por possuir grupos funcionais adequados (de carácter hidrofílico), facilitando a ligação do ligante às partículas de pó e criando um maior espaço entre elas (Figura 2.2) o que permite a descida de viscosidade [9-10].

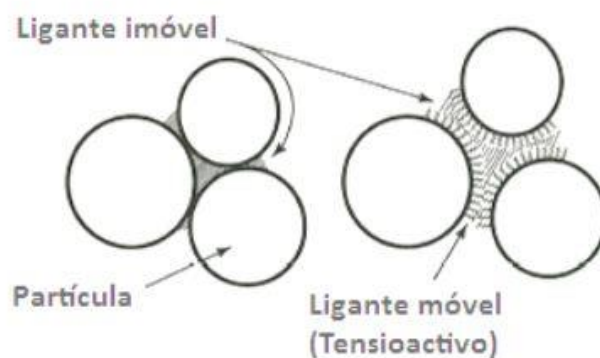


Figura 2.2 Interação do agente emulsionante no *feedstock*. (Retirada de Reis, 2011) [1,3]

### 2.3 Preparação do *feedstock*

Apesar de ser considerada uma operação simples, a mistura do pó e do ligante é um processo crítico, onde o *feedstock* deve adquirir homogeneidade, de modo a evitar a ocorrência de separação de fases entre as partículas de pó e o ligante durante o processo de injeção. Deste modo evitam-se diferenças de massa volúmica da peça e imperfeições após sinterização. Esta homogeneidade deve ser adquirida na etapa de preparação de *feedstock* pois não pode ser corrigida posteriormente [11].

Assim, o principal objetivo da preparação prévia do *feedstock* é obter uma mistura o mais homogénea quanto possível e, para isso, têm que se considerar algumas particularidades. Partículas irregulares e de pequena dimensão ( $< 1 \mu\text{m}$ ), com maior área de superfície e que tendem a formar aglomerados, necessitam de maior tempo de mistura para se obter o mesmo estado de homogeneidade que com partículas esféricas. Porém, as primeiras reduzem a carga de sólidos máxima [1].

## A Tecnologia P.I.M.

---

Para se obter um sistema homogêneo, é necessário utilizar também condições de mistura apropriadas, sendo que as mais importantes são a temperatura, a ação mecânica e o tempo. A temperatura nunca deve ser tal que ocorra degradação do ligante. Principalmente para partículas de menor dimensão, uma ação mecânica intensificada, ou seja, maior tensão tangencial, deve ser aplicada devido à maior força de atrito entre as partículas. Por outro lado, a área de contacto entre o *feedstock* e o misturador deve ser tanto maior quanto possível, para permitir uma maior homogeneização da mistura. Neste sentido, os misturadores são constituídos por dois rotores numa câmara fechada, como as misturadoras bi-planetárias, de duplo parafuso sem-fim, de rolos duplos ou “*Sigma/Z blade*”, são os mais apropriados para misturar *feedstocks* de alta pressão devido à sua elevada área de contacto e tensões de corte. Para *feedstocks* de baixa e média pressão, agitadores de hélice conjugados com alta velocidade de rotação, são suficientes para obter uma mistura homogênea. Estes misturadores estão apresentados na Figura 2.3.



**Figura 2.3** Câmaras de mistura de equipamentos: *Z-Blade* (esquerda) e *Plastograph* (direita). (CTCV)

Caso as características do processo de mistura não sejam suficientes para se obter um *feedstock* homogêneo, a adição de agentes emulsionantes é indispensável.

A homogeneidade pode ser avaliada por diversas técnicas, sendo que as técnicas utilizadas neste trabalho são baseadas em reometria rotacional ou reometria capilar. Consequentemente, estas técnicas são também utilizadas para a determinação da carga de sólidos crítica <sup>[11]</sup>.

Em contexto industrial, onde esta propriedade deve ser verificada da forma mais rápida, simples e menos dispendiosa, é comparada a massa volúmica do *feedstock* preparado com a massa volúmica teórica. A magnitude desta diferença, indica deficiência de homogeneidade.

A massa volúmica é dependente das características do pó e do ligante, as quais influenciam o empacotamento.

O *feedstock*, depois de ser homogeneizado, deve ser arrefecido e moldado em grânulos ou “*pellets*”, de modo a que seja fácil a alimentação da máquina de injeção e para que simultaneamente, seja possível incorporar, juntamente com o *feedstock* fresco, material reciclado vindo dos restos criados no enchimento dos moldes.

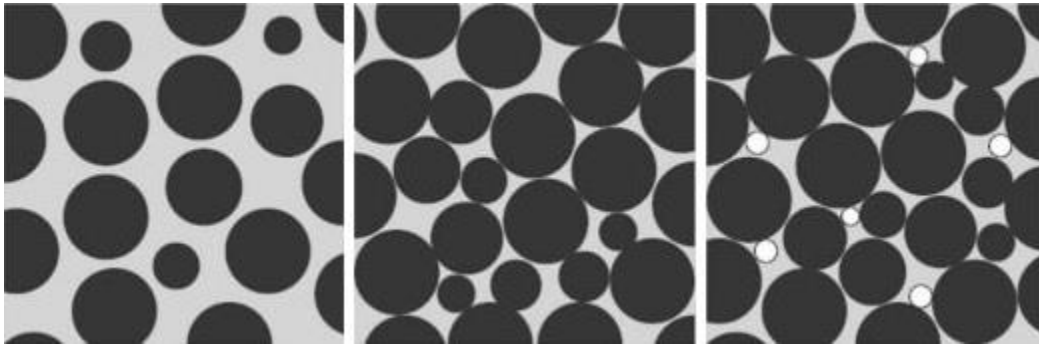
A concentração de sólidos define a proporção de pó na mistura do *feedstock* e é o ponto de partida para a preparação deste, isto porque o pó é o componente que maior importância tem no empacotamento do *feedstock*. A fração volúmica de sólidos,  $\phi$ , pode ser calculada pela seguinte equação:

$$\phi = \frac{\frac{w_p}{\rho_p}}{\frac{w_p}{\rho_p} + \frac{w_l}{\rho_l}}, \quad 2.1$$

onde  $w$  representa a fração mássica e  $\rho$  a massa volúmica ( $\text{kg/m}^3$ ), sendo o índice  $p$  e  $l$  referentes, respetivamente, ao pó e ao ligante. A fração ou carga de sólidos, frequentemente expressa em percentagem volúmica, é o parâmetro mais utilizado na caracterização de *feedstocks*. A fração de sólidos tem origem na manipulação matemática da determinação do volume da mistura, através do somatório das massas volúmicas dos componentes [anexo A].

A carga de sólidos crítica ou CPVC pode ser interpretada como o valor de  $\phi$  quando todas as partículas de pó estão de tal forma empacotadas que todos os espaços vazios criados entre elas, estão preenchidos por ligante (Figura 2.4). Nesta situação as partículas de pó estão encostadas umas às outras, favorecendo a etapa de sinterização, no entanto a viscosidade do *feedstock* sofre um ligeiro aumento, podendo este dificultar a injeção. No entanto, a CPVC deve ser sempre determinada para um determinado pó, de modo a calcular a carga de sólidos ótima a utilizar no processo. Depois é então utilizada uma carga de sólidos 2-5% abaixo da CPVC, valores considerados como heurística, deixando assim o *feedstock* com um ligeiro excesso de ligante que atua como lubrificante na etapa de injeção [1-3, 11].

No entanto, se a carga de sólidos utilizada tiver um valor demasiado baixo em relação ao CPVC, ou seja, se houver ligante em excesso, corre-se o risco de existir uma homogeneidade deficiente e a possibilidade de haver deformação ou mesmo desmoronamento da estrutura da peça após *debinding* (Figura 2.4). No caso de se utilizar uma carga de sólidos acima do CPVC, ou seja, pó em excesso, o ligante presente não é suficiente para revestir toda a superfície das partículas de pó, levando à criação de bolhas de ar nos interstícios destas e consequente aumento da viscosidade devido à maior força de atrito exercida entre partículas.



**Figura 2.4** Representação das partículas de pó (negro) no *feedstock* com excesso de ligante (esquerda), em carga crítica (centro) e em excesso de pó (direita). (Adaptado de German e Bose, 1997)<sup>[1]</sup>

Outro dos factores que afeta a viscosidade do *feedstock* é a presença de água no pó antes da mistura com o ligante. A natureza higroscópica do pó de alumina e a natureza apolar que geralmente predomina na maioria dos ligantes, leva a que o pó se associe mais facilmente à água, ocorrendo floculação e conseqüente aumento de viscosidade <sup>[9-10]</sup>. No entanto, os agentes emulsionantes, descritos anteriormente, desempenham também o papel de tornar o pó hidrofóbico tanto quanto possível, se este tratamento for efetuado antes da exposição do pó à água.

### 2.4 Injeção

A injeção do *feedstock* obtém-se expondo este a uma determinada temperatura e pressão, que permite a sua fusão e escoamento pela máquina de injeção. Geralmente, as injetoras utilizadas no processo PIM são as mesmas utilizadas para a injeção de plásticos, sem qualquer alteração. São constituídas habitualmente por um parafuso “sem fim” recíproco, que roda no interior de uma câmara cilíndrica aquecida. Um esquema ilustrativo de uma máquina de injeção de alta pressão é apresentado na Figura 2.5.

No entanto, as injetoras para baixa/média pressão utilizam uma tecnologia de injeção diferente. Um pistão hidráulico recíproco aspira e injeta o *feedstock*, previamente fundido, alimentado à injetora.

A pressão exercida pela injetora deve ser proporcional à complexidade do molde. No caso de moldes complexos, é utilizada uma injetora que fornece uma pressão mais elevada para assegurar que todas as cavidades do molde são precisamente preenchidas. No entanto, isto leva a que a injetora, bem como os moldes, tenham de ter uma maior robustez de modo a suportarem a pressão exercida nos mesmos. No caso de peças menos complexas, a utilização de injetoras de baixa pressão é suficiente para assegurar que o molde é totalmente preenchido,



evitando custos acrescidos provenientes da aquisição de uma injetora de alta pressão, e de moldes mais robustos [12-19].

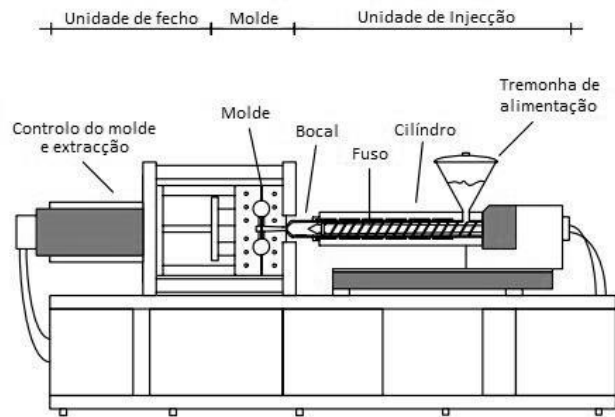


Figura 2.5 Representação esquemática de uma máquina de injeção. (Adaptado de Jorge, 2008) [2]

Numa injetora de HPIM, o *feedstock* previamente granulado, é então empurrado e aquecido na câmara cilíndrica, dando-se a sua fusão. Este *feedstock* fundido é acumulado numa câmara situada no extremo da injetora, até se obter um volume suficiente para possibilitar a injeção no molde. Numa injetora de L/MPIM, o *feedstock* previamente fundido é arrastado para uma pré câmara de injeção, que mantém a sua temperatura. Nos dois casos o *feedstock* é depois sujeito a uma determinada pressão que o impulsiona para o interior do molde através de canais, enchendo assim as cavidades destinadas a dar forma à peça final, também conhecida como peça em verde.

A pressão de injeção, a velocidade de rotação do fuso e o tempo/velocidade de injeção são parâmetros que têm de ser otimizados, já que estão diretamente ligados à moldabilidade do *feedstock*. Deficiente caudal de *feedstock* ou pressão inadequada no molde, levam à existência de fissuras e espaços vazios [1,2, 12-19].

A utilização de fluidos de arrefecimento no interior das paredes do molde é também utilizada em alguns processos de injeção, embora se deva ter em consideração que se o molde estiver frio no início da injeção, ou se este arrefecer rapidamente durante a injeção, pode originar defeitos devido à solidificação prematura do *feedstock* [1,2].

Por outro lado, uma das grandes vantagens da tecnologia PIM é a possibilidade de reutilizar peças que adquiram defeitos durante o processo de injeção. Isto é possível, já que a peça defeituosa ainda não sofreu qualquer etapa de *debinding*, não afetando assim a carga de sólidos no *feedstock* fresco.

### 2.5 Remoção do ligante ou *debinding*

Após injeção bem-sucedida, é efetuada a remoção do ligante, deixando a peça sem resistência mecânica, para posterior sinterização. A remoção do ligante deve ser efetuada na sua totalidade ou tanto quanto possível, antes da sinterização, de modo a evitar contaminações, fissuras ou distorções de forma durante este processo. Esta etapa é de grande relevância pois a velocidade de remoção do ligante afeta diretamente a retenção da forma da peça. Assim, é preferível que a remoção do ligante seja efetuada mais lentamente e em várias etapas. Para isso, é utilizado um ligante constituído por vários componentes, com características de *debinding* diferentes <sup>[1, 20-24]</sup>.

Existem várias técnicas de *debinding*, e estas estão diretamente relacionadas com o ligante escolhido para o processo de injeção. Como foi referido anteriormente, o *debinding* pode ser efetuado por dissolução num solvente, termicamente ou por ação catalítica.

O *debinding* térmico consiste na degradação térmica dos componentes do ligante. A peça é levada a uma estufa onde o componente principal do ligante é fundido e degradado devido à alta temperatura. Os gases libertados pela degradação são removidos da estufa por um fluxo de gás que os empurra na direção de uma chama situada na chaminé. Este processo deve ser efetuado o mais lentamente possível de modo a evitar a criação de fissuras e distorções da peça, já que o ligante líquido pode arrastar partículas de pó. Apesar de ser a técnica de *debinding* mais lenta, é a que mais frequentemente é utilizada devido à sua simplicidade e baixos custos inerentes <sup>[2, 20-24]</sup>.

No *debinding* catalítico, a temperatura necessária para efetuar *debinding* térmico pode ser diminuída se for utilizado um fluxo gasoso de catalisador, de modo a facilitar a degradação do ligante. Assim, a degradação do ligante é efetuada a temperaturas mais baixas, diminuindo a probabilidade de criar defeitos devido à expansão térmica do ligante <sup>[20-24]</sup>.

O processo de *debinding* que necessita de menos tempo para obter um dado nível de remoção do ligante, consiste na dissolução do ligante num solvente. Para isso, imergem-se as peças num banho de solvente, onde o ligante tem um elevado valor de solubilidade. Assim, é removido o constituinte do ligante que tem afinidade com o solvente, deixando intacto os restantes componentes do ligante de modo a manter a estrutura da peça. Estes componentes, que não sofreram remoção, irão ser oxidados numa etapa do ciclo de sinterização. O maior problema associado a esta técnica de *debinding* é a utilização habitual de solventes orgânicos, com riscos associados para o meio ambiente. Assim, sempre que possível deve recorrer-se à água como solvente do componente principal. Por outro lado, a rapidez associada a esta

técnica de *debinding* é, de certa forma, atenuada devido à necessidade de existir uma nova etapa para efetuar a secagem das peças antes da sinterização [2, 20-24].

## 2.6 Sinterização

Após a etapa de *debinding* e secagem, caso tenha existido um processo de dissolução em solvente, é efetuada a remoção do ligante remanescente e a peça pode ser sinterizada. Esta remoção do ligante restante é efetuada por ação térmica, incluída num primeiro estágio no ciclo de sinterização.

A sinterização consiste no tratamento térmico da peça de modo a que esta adquira integridade estrutural e características do material que a forma. A temperatura a que se dá a sinterização depende do pó utilizado e é mais baixa que a sua temperatura de fusão. Para os pós de aço, tem-se um valor típico de 1250°C e para pós de alumina tem-se um valor típico de 1600°C [1]. Na sinterização são formadas ligações entre partículas e os poros são eliminados, dando-se uma retração da peça. Esta retração é tão mais isotrópica quanto a homogeneidade da mistura do *feedstock*. O modelo mais aceite para descrever o processo de sinterização está representado na Figura 2.6.

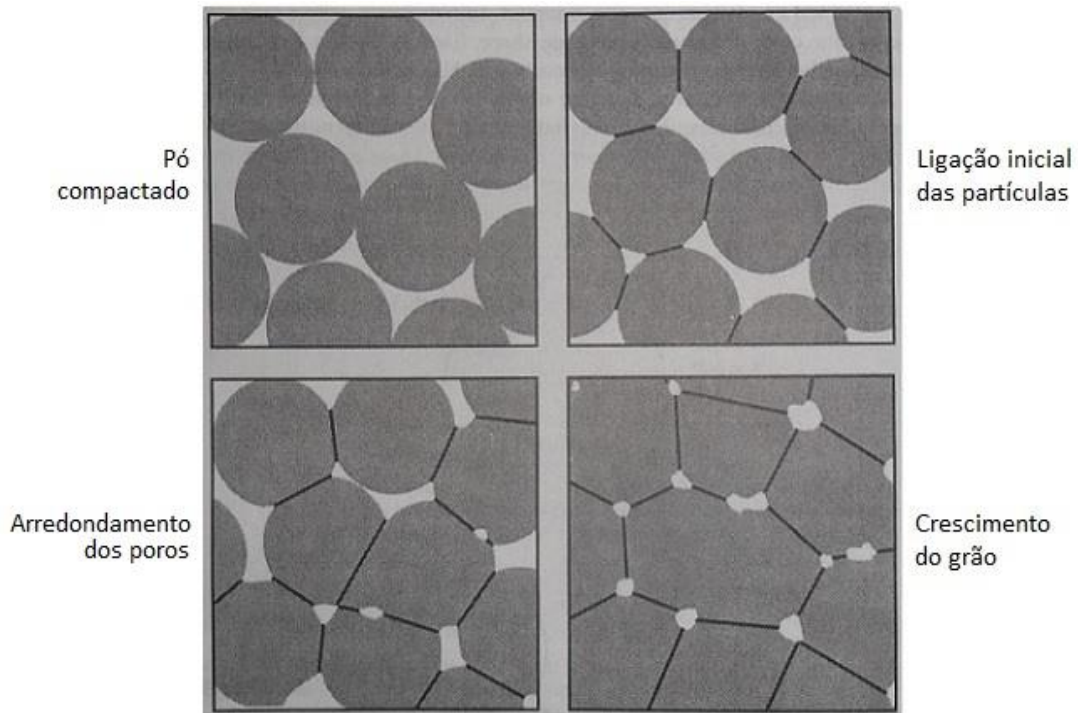
A forma mais utilizada e expedita de avaliar o grau de sinterização é pela determinação da massa volúmica final da peça, devendo esta atingir entre 95 e 100 % da massa volúmica do pó. Após *debinding*, a peça tem uma massa volúmica entre 60 e 70 % do pó puro que a constitui [1-2, 25-26], sendo que esta diferença significativa de valor é devido ao facto de existir ainda ligante remanescente e pela elevada porosidade que a peça exhibe, que por sua vez resulta dos interstícios entre partículas onde anteriormente existia ligante ou apenas ar.

Nos estudos de desenvolvimento de novos *feedstocks*, a retração da peça deve ser calculada após sinterização, de modo a poder prever, o quanto é necessário aumentar o tamanho do molde para obter uma peça final com a dimensão desejada. A utilização de um *feedstock* com uma carga de sólidos mais elevada favorece a sinterização, pois diminui e uniformiza a retração linear, onde o valor típico ronda entre 14 a 16%. Esta retração linear ( $R_L$ ) é expressa pela seguinte fórmula:

$$R_L = \frac{\Delta L}{L_i}, \quad 2.2$$

onde  $\Delta L$  (m) é a variação que a dimensão medida da peça apresenta em relação ao valor inicial,  $L_i$  (m). Por outro lado, a forma das partículas de pó também influencia o comportamento da retração da peça. A existência de partículas mais achatadas, no momento

de injeção, leva a que haja um alinhamento destas com o fluxo de *feedstock* e por isso, uma maior compactação. Assim, no processo de sinterização, as peças sofrem uma menor retração nessa dimensão. Este fenómeno é conhecido como retração anisotrópica <sup>[1]</sup>.



**Figura 2.6** Evolução da estrutura das partículas durante a sinterização. (Adaptado de German e Bose 1997)

### 3 CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA DO FEEDSTOCK

#### 3.1 Propriedades reológicas

A reologia define-se como o estudo da mudança de forma e escoamento de um fluido, incluindo a elasticidade, a viscosidade e a plasticidade. A viscosidade é definida como o atrito interno de um fluido produzido pela atração molecular e que o faz resistir ao escoamento. Este atrito surge quando uma camada de fluido é forçada a mover-se em relação a outra camada. Quanto maior for o atrito, maior é a força necessária para promover este movimento, sendo assim é definido o corte de um fluido. Desta forma, verifica-se que um fluido mais viscoso necessita de um maior corte para escoar <sup>[27]</sup>.

Durante a injeção, o *feedstock* sofre diferentes gradientes de pressão, temperatura e taxa de corte, que alteram as suas características reológicas. A presença de canais de dimensões variáveis no molde, provoca perturbações do escoamento devido às perdas de carga localizada. Assim, de modo a prever e otimizar o comportamento reológico do *feedstock* quando injetado, é fundamental que uma caracterização reológica seja efetuada <sup>[2]</sup>.

Na reologia, os fluidos são considerados Newtonianos ou não-Newtonianos, sendo que uma das principais diferenças encontra-se na variação da sua viscosidade com a taxa de corte. Ao contrário dos fluidos Newtonianos, que apresentam uma viscosidade independente da taxa de corte, os fluidos não-Newtonianos apresentam uma viscosidade dependente da taxa de corte. Este comportamento pode ainda ser dependente, ou não, do tempo de contacto com a tensão de corte <sup>[27]</sup>.

Geralmente, os *feedstocks* para o processo PIM apresentam características de um fluido viscoelástico, sendo que o comportamento viscoso predomina no momento de injeção, e a elasticidade predomina no arrefecimento da peça <sup>[1]</sup>. Apesar de contribuir na retenção de forma da peça, a elasticidade não foi estudada na presente dissertação.

A tensão de corte ( $\tau$ ), geralmente expressa em Pascal (Pa), corresponde à força aplicada por unidade de área e, quando aplicada a um fluido, causa um gradiente de velocidades ou taxa de deformação designada por taxa de corte ( $\dot{\gamma}$ ), expressa em segundos recíprocos ( $s^{-1}$ ). A viscosidade ( $\eta$ ) é definida pelo quociente entre a tensão de corte e a taxa de corte:

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}. \quad 3.1$$

No processo de injeção, é desejado que o *feedstock* tenha um comportamento pseudoplástico (“*shear thinning*”), ou seja, que exiba um decréscimo de viscosidade com o aumento da taxa de corte, possibilitando assim a conformação de geometrias intrincadas e de

## Caracterização Reológica do Feedstock

paredes finas <sup>[2]</sup>. Este comportamento sugere uma organização ou orientação das partículas, de pó ou ligante, com o fluxo <sup>[1]</sup>. Por outro lado, alguns *feedstocks*, podem iniciar um aumento de viscosidade, conhecido como comportamento dilatante, quando expostos a taxas de corte elevadas. Este comportamento é indesejado já que, quando o *feedstock* é exposto a condições extremas de tensão, deve ter um escoamento o mais facilitado possível.

Tanto na preparação como na injeção, onde são criadas tensões de corte na gama média/alta, a viscosidade diminui devido ao seu comportamento pseudoplástico. Este comportamento pode ser aproximadamente descrito pela seguinte expressão, designada por equação de *Ostwal-de-Waele* ou por de lei de potência.

$$\tau = k_0 \dot{\gamma}^n, \quad 3.2$$

onde  $\tau$  e  $\dot{\gamma}$  são as já definidas tensão e taxa de corte, respetivamente,  $k_0$  é o coeficiente de consistência ( $\text{Pa.s}^n$ ) que representa a viscosidade do fluido e  $n$  o expoente da lei de potência (adimensional). Este expoente caracteriza o comportamento do fluido quanto à dependência da viscosidade com a taxa de corte da seguinte forma (Figura3.1):

- $n=1$  - fluidos Newtonianos; a viscosidade apenas depende da pressão e temperatura;
- $n<1$  - fluidos com comportamento pseudoplástico; a viscosidade diminui com a taxa de corte;
- $n>1$  - fluidos com comportamento dilatante; a viscosidade aumenta com a taxa de corte.

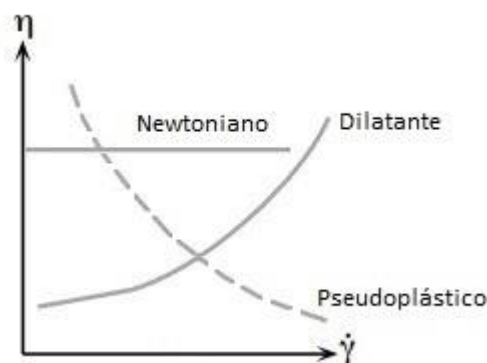


Figura 3.1 Viscosidade vs taxa de corte dos fluidos exemplificados. <sup>[27]</sup>

Em fluidos não-Newtonianos é normal definir uma viscosidade aparente (não constante) que é igual à razão entre a tensão de corte e taxa de corte, por analogia com a lei de

viscosidade para fluidos Newtonianos. Assim, por manipulação matemática, a viscosidade aparente é dada pela seguinte equação [2-3,28-31]:

$$\eta_a = k_0 \dot{\gamma}^{n-1}. \quad 3.3$$

Esta expressão descreve com rigor o comportamento de fluidos não-Newtonianos, na gama de valores de taxa de corte para a qual o expoente  $n$  foi determinado e que, normalmente, é a região de taxas de corte (entre duas a três décadas) onde a viscosidade tem um declive mais acentuado [28]. Apesar deste facto, e devido à sua simplicidade, esta expressão continua a ser utilizada e a produzir bons resultados.

Tal como nos fluidos Newtonianos, os polímeros fundidos apresentam uma diminuição da viscosidade com o aumento de temperatura. As razões desta tendência têm sido alvo de discussão, já que os ligantes são constituídos, geralmente, por vários componentes que podem diferir de comportamento reológico ou ponto de fusão. Estas características levam a que, numa gama de temperaturas, alguns componentes do ligante se encontrem em fase líquida enquanto outros permaneçam numa fase semi-sólida [2-3]. Estes factos influenciam diretamente a expansão térmica dos componentes do ligante, podendo levar a que a mesma seja desigual.

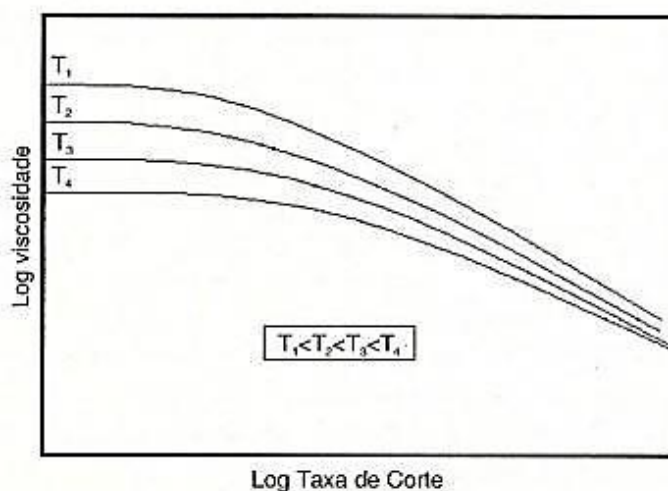


Figura 3.2 Efeito da temperatura na viscosidade dos *feedstock*. (Retirada de Castro, 2001)

O efeito da temperatura é mais perceptível devido à expansão térmica sofrida pelos componentes do *feedstock*, sendo que esta expansão é maior nos ligantes do que no pó. Este fenómeno aumenta o espaço livre entre partículas de ligante e diminui as forças de atrito entre elas. Assim, a fração volúmica de pó sofre um ligeiro decréscimo, o que diminui também a viscosidade do *feedstock* (Figura 3.2) [1-3].

## Caracterização Reológica do Feedstock

O efeito da temperatura na viscosidade pode ser descrito pela equação de Arrhenius:

$$\eta = \eta_0 e^{-\left(\frac{E_a}{RT}\right)}, \quad 3.4$$

onde  $\eta_0$  é a viscosidade à temperatura de referência (Pa.s),  $E_a$  a energia de ativação do escoamento (J/mol),  $R$  a constante dos gases perfeitos (8,314 J/mol.K) e  $T$  a temperatura (K) [1 REFERENCIAS]. A energia de ativação do escoamento é uma medida de sensibilidade da viscosidade à temperatura. Uma alta  $E_a$  indica alta sensibilidade à temperatura, ou seja, há um aumento do efeito da temperatura na viscosidade.

### 3.2 Técnicas de determinação do CPVC

#### 3.2.1 Reometria de binário (*Plastograph*)

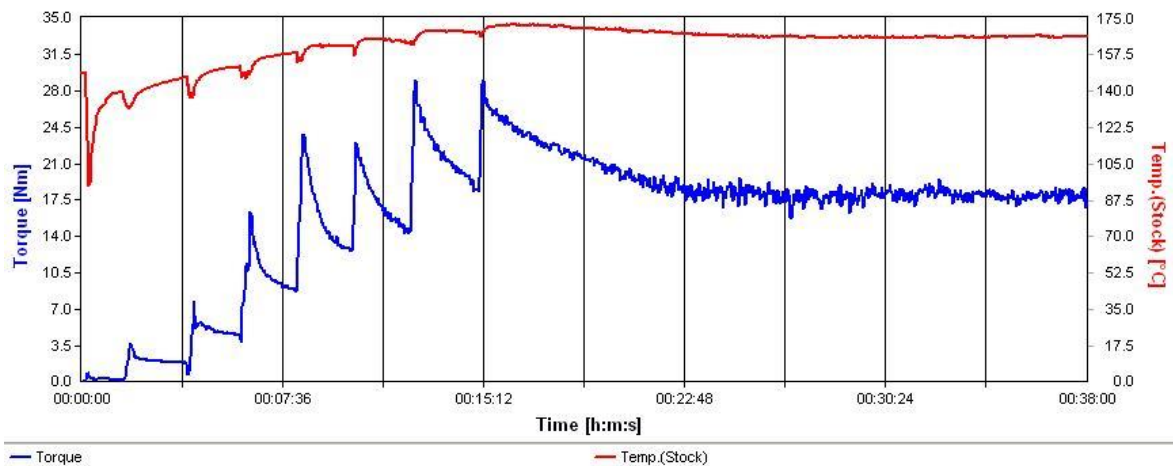
No que diz respeito à reometria de binário, o equipamento utilizado foi um *Plastograph EC* da *Brabender* (Figura 3.3). É constituído por dois rotores de geometria em Z, no interior de uma câmara de mistura com controlo de temperatura. Os dois rotores giram em sentidos opostos e a velocidades diferentes numa razão de 3:2. Através de um dinamómetro, o equipamento faz uma medição contínua da força imposta nos rotores pelos componentes da mistura, e compara-a com a força necessária para fazer rodar os rotores com a câmara vazia (calibração). Os parâmetros binário (N.m) e a temperatura no interior da câmara (°C) são registados e enviados continuamente para um computador, ao longo do tempo de análise.



Figura 3.3 Equipamento de reometria de binário: *Plastograph EC*, *Brabender*. (CTCV)



O procedimento normal segue os seguintes passos: estabilização da temperatura na câmara de mistura, calibração do dinamómetro, adição do ligante, adições sucessivas de pó. A adição gradual do pó facilita a homogeneização do *feedstock* e mitiga as oscilações extremas de temperatura (Figura 3.4). Diferentes frações de sólidos são testadas em diferentes lotes de forma crescente e iterativa. Nos *feedstocks* para HPIM, a fração de sólidos em que se verifica um aumento brusco do binário e um perfil não homogéneo e instável é considerada a CPVC (Figura 3.5). Serve esta dissertação para confirmar a esta metodologia para *feedstocks* para MPIM. Com vista à obtenção destes valores é habitual utilizar a média do binário e o desvio padrão dos últimos 5 minutos da análise.



**Figura 3.4** Exemplo das adições sucessivas e comportamento instável na preparação de um *feedstock* para HPIM de aço inoxidável. (CTCV)

A instabilidade que se verifica é causada pela inexistência momentânea de ligante entre partículas de pó, criando um acréscimo de atrito e assim aumentando o binário necessário para a mistura. O tempo necessário para atingir o estado estacionário aumenta, em primeira instância com a fração de sólidos, mas também com pós de geometrias complexas ou menor dimensão<sup>[1-3]</sup>. Este facto é bastante relevante já que afeta negativamente a eficiência a nível industrial, tanto no acréscimo de tempo necessário para efetuar a mistura como no conseqüente aumento de custos.

Apesar de não ser uma técnica de caracterização reológica, a reometria de binário tem sido bastante utilizada na determinação da carga de sólidos crítica, embora as conclusões retiradas desta análise variem consoante o procedimento. No entanto, considera-se que a CPVC é atingida quando se torna mais difícil atingir, na curva de binário, um valor constante ou é produzido um ruído na leitura<sup>[1-3]</sup>. Assim, a partir desta fração e superiores, não é

## Caracterização Reológica do Feedstock

possível atingir a homogeneidade do *feedstock*, pois o ligante encontra-se quantidade insuficiente para promover a cobertura total das partículas.

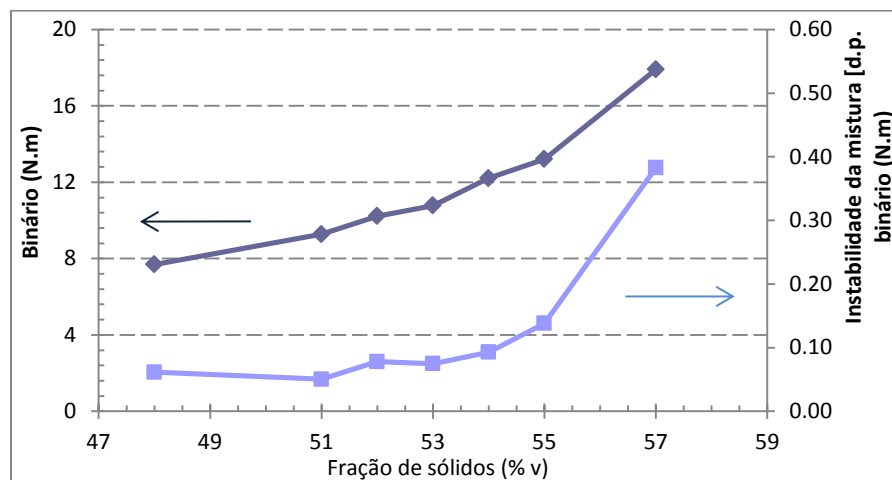


Figura 3.5 Exemplo do comportamento do binário e da instabilidade de um *feedstock* para HPIM de carboneto de tungstênio com a CPVC de 57%v. (CTCV)

### 3.2.2 Viscosimetria rotacional (*Brookfield*)

Como o principal objetivo desta dissertação consiste em utilizar um *feedstock* para o processo PIM a média pressão, a viscosidade deste deve ser otimizada de modo a que se obtenham bons resultados nas etapas seguintes de injeção, *debinding* e sinterização.

O equipamento utilizado para medir a viscosidade dos *feedstocks* foi o viscosímetro de *Brookfield*. O equipamento é equipado com um disco (*spindle*), ao qual é conferida uma velocidade de rotação por um motor elétrico (Figura 3.6). O motor elétrico tem 8 velocidades que se situam entre 0,5 e 100 rpm e podem ser escolhidas pelo utilizador. Uma mola, com uma determinada força, transfere a força entre o motor e o disco, que é comprimida pela força do fluido no disco quando este é posto a girar. A força exercida pelo *feedstock* é medida numa escala de 0 a 100%, sendo que só se aceitam leituras acima de 10%, já que abaixo deste valor contêm demasiados erros associados [27].

Existem sete *spindles* de diferentes diâmetros, que possibilitam efetuar leituras de fluidos de uma grande gama de viscosidades. Como estes *spindles* têm diferentes dimensões e por consequência diferentes áreas de contacto com o fluido, diferentes leituras são registadas para um dado fluido e a mesma velocidade de rotação com cada *spindle*.

A viscosidade do *feedstock* é obtida multiplicando a leitura do viscosímetro por um factor de conversão, sendo que esta leitura deve ser efetuada apenas quando a ponteira vermelha (visível na Figura 3.6) estabiliza num valor. Os factores constituem uma matriz de

dimensão [7x8] (7 *spindles* x 8 velocidades) de factores de conversão, facultada pela *Brookfield*.



Figura 3.6 Viscosímetro de *Brookfield* com *spindle*.

Ao contrário do *Plastograph*, neste equipamento apenas se efetua medida da viscosidade, por isso a mistura e homogeneização dos componentes do *feedstock* deve ser realizada anteriormente. No decorrer desta mistura, o ar deve ser impedido de se introduzir e acumular no interior do *feedstock*, pois este fenómeno pode produzir leituras erróneas de viscosidade, bem como defeitos na peça após injeção. A temperatura do *feedstock* deve ser controlada durante a homogeneização dos componentes e durante a leitura com o viscosímetro, para que esta leitura seja tão realista quanto possível em relação à temperatura de injeção.

Devido ao facto de existirem *spindles* de diferentes dimensões e o motor do viscosímetro rodar a velocidade constante em vez de tensão constante, não existe forma de converter a velocidade do *spindle* numa taxa de corte, que possa ser utilizada como meio de comparação. Assim, considerou-se importante que os ensaios de medição de viscosidade vs carga de sólidos, para serem realizados à mesma taxa de corte, teriam de ser realizados com o mesmo *spindle* e mesma velocidade. Para isso, foram efetuadas experiências preliminares com vista a determinar qual a combinação mais apropriada, que possibilitasse a medição das viscosidades dos *feedstocks* variando a carga de sólidos. Foi concluído que a utilização do *spindle* n.5 à velocidade de 1 rpm seria a melhor combinação para esse efeito.

Utilizando esta combinação, foram efetuadas leituras de viscosidades de diferentes *feedstocks* com diferentes cargas de sólidos para possibilitar comparações entre estes. A

## **Caracterização Reológica do Feedstock**

---

determinação da CPVC seguiu o conceito descrito anteriormente, onde este ponto é identificado por um aumento exponencial da viscosidade <sup>[1, 32-36]</sup>. Assim foram construídos gráficos representando a viscosidade da mistura com a carga de sólidos associada.

Este procedimento, para a determinação da CPVC, não obteve os resultados esperados para os *feedstock* formulados a partir da cera de parafina e ácido esteárico, pois a viscosidade sofreu um aumento com a carga de sólidos mas nunca em comportamento exponencial. A partir de uma determinada carga de sólidos, a mistura dos componentes do *feedstock* tornava-se demasiado consistente, impossibilitando a sua homogeneização e por isso a determinação da sua viscosidade.

Perante estes resultados, o CTCV propôs uma nova estratégia de otimização de carga de sólidos: a determinação da carga de sólidos com o qual um *feedstock* atinge uma viscosidade pretendida - ordem dos 130 Pa.s, utilizando o *spindle* #5 à velocidade de 1 RPM. Este valor tem sido característico de *feedstocks* já anteriormente injetados com sucesso, razão da sua adoção para este trabalho.

## 4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Este capítulo apresenta os procedimentos de preparação e processamento dos *feedstocks*. O procedimento experimental é descrito na íntegra, incluindo a caracterização dos componentes do *feedstock*, sendo que o principal objetivo consiste na criação de uma metodologia para a escolha da carga de sólidos a utilizar em contexto MPIM.

### 4.1 Caracterização dos materiais

A caracterização dos componentes do *feedstock* é um passo muito importante no processo PIM. A caracterização térmica dos componentes dos ligantes é necessária de forma a definir o ciclo de temperaturas do *debinding*. A massa volúmica é determinada com o intuito de efetuar os balanços de massa na preparação dos *feedstocks* e de servir como termo de comparação para o grau de densificação das peças moldadas. Foi ainda efetuada uma análise aos pós através de microscopia eletrónica de varrimento (SEM, do inglês *Scanning Electron Microscopy*).

#### 4.1.1 Massa volúmica

A massa volúmica foi determinada por picnometria gasosa de hélio. Devido ao tamanho dos seus átomos, o hélio tem a aptidão para se penetrar na maioria dos poros das amostras a analisar. Foi utilizado um picnómetro da *Micromeritics, AccuPyc 1330* com uma câmara de 10 cm<sup>3</sup>. A densidade da amostra foi calculada a partir da massa, previamente medida, de amostra introduzida e do volume de hélio que penetra no material.

Antes de começar a analisar uma amostra, o equipamento efetua 10 purgas de gás na câmara de análise, de forma a remover qualquer outro gás presente. Após este procedimento, o equipamento é programado para efetuar quantas análises o utilizador pretender. Assim, obtém-se um valor de massa volúmica a cada uma das análises efetuadas, permitindo assim uma identificação de possíveis erros e, geralmente, é efetuada uma média dos valores das últimas análises.

#### 4.1.2 Caracterização térmica

A caracterização térmica, de cada componente, foi efetuada por análise térmica simultânea (STA, do inglês *Simultaneous Thermal Analysis*) no equipamento *Netzsch STA 449C*. A STA corresponde a termogravimetria (TG, do inglês *ThermoGravimetry*) acoplada a calorimetria diferencial de varrimento (DSC, do inglês *Differential Scanning Calorimetry*).

## Procedimento Experimental

---

Cada ensaio efetuado é precedido por um ensaio de calibração, ou seja, sem amostra, para criar uma curva de referência que irá ser subtraída à curva recolhida da análise da amostra.

A DSC capta variações térmicas sofridas pelo material em análise relacionadas com calor absorvido ou libertado, provenientes de fenómenos de reação química ou físicos. Estes fenómenos alteram a energia interna da amostra que, a pressão constante, é conhecida por entalpia. Processos que aumentem a entalpia – endotérmicos - como a fusão, evaporação ou transição vítrea, e processos que diminuam a entalpia – exotérmicos - como a cristalização, ou condensação, são analisados por calorimetria <sup>[2]</sup>. A TG avalia qualquer variação de massa da amostra resultante da evaporação, decomposição ou interação com a atmosfera, em função da temperatura, tempo ou ambos.

As duas técnicas são programadas num ciclo de temperaturas, que pode ser definido por uma combinação de aquecimento e arrefecimento, patamares de temperatura e temperatura final. A STA, como o próprio nome indica, analisa o fluxo de calor e a variação de massa simultaneamente, durante o ciclo de temperaturas. Assim, determinam-se os pontos de mudança de fase da amostra, bem como a sua temperatura de decomposição, possibilitando a definição do ciclo de temperaturas para o *debinding*.

A temperatura de degradação foi definida como a temperatura à qual a amostra perde 1% da massa. Este ponto deve ser determinado em condições semelhantes ao processamento do *debinding*, portanto a análise STA foi realizada numa atmosfera de ar. Um aquecimento de 10°C/min foi utilizado como ciclo de temperatura na análise STA.

### 4.1.3 Caracterização morfológica

A morfologia das partículas de um *feedstock* pode revelar informação relevante para a explicação do comportamento da reológico, térmico e mecânico <sup>[2]</sup>. Apesar deste facto, apenas às partículas de pó foi efetuada caracterização morfológica através da microscopia eletrónica de varrimento (SEM) já que, pela informação do fornecedor, sabe-se que têm um diâmetro médio entre a ordem das décimas e as unidades de micrómetros.

O dispositivo de SEM obtém imagens da superfície da amostra com ampliações até à ordem dos nanómetros, através do varrimento, desta, com um feixe localizado de eletrões. Estes eletrões ao chocar com a amostra interagem com os eletrões da superfície, produzindo vários tipos de sinais detetáveis que contêm informação sobre a sua morfologia. Estes sinais consistem na reflexão e remoção de eletrões do feixe (primários) e da superfície da amostra (secundários), respetivamente, sendo detetados e captados por vários sensores de forma a serem transformados numa imagem. Os eletrões mais importantes são os secundários já que

quanto maiores forem as inclinações da superfície da amostra, maior é a remoção de elétrons dessa superfície. Para que o feixe de elétrons não sofra dispersão e só interaja com a amostra, esta análise deve ser efetuada numa câmara de vácuo e, caso a amostra não seja boa condutora de eletricidade, deve sofrer um revestimento fino um metal bom condutor, normalmente o ouro.

## 4.2 Materiais

### 4.2.1 Óxido de Alumínio

O pó utilizado no presente trabalho experimental foi o pó de óxido de alumínio, também designado de alumina. A alumina é conhecida pela sua intrínseca dureza e resistência térmica sendo que, quando utilizada em revestimentos, aumenta significativamente esta propriedade do material revestido <sup>[37-42]</sup>. Para a produção dos *feedstocks*, foram utilizadas duas aluminas, que apesar de serem fabricadas pela mesma empresa, têm granulometrias e purezas diferentes. As propriedades específicas das aluminas utilizadas estão descritas na Tabela 3.1.

**Tabela 4.1 Principais características das duas aluminas utilizadas.**

Alumina	AL1	AL2	Método/Fonte
Pureza (%)	99,8	96,0	Fornecedor*
Distribuição de tamanhos de partículas $\mu\text{m}$	d10	0,3-0,4	0,3-0,7
	d50	0,5-0,8	1,8-2,2
	d90	2,0-3,0	5,5-7,5
Massa Volúmica $\text{kg/m}^3$	Real	3907 $\pm$ 1	3857 $\pm$ 1
	Aparente	950	900
	Sinterização 1600°C	3870-3910	3800

\*Albemarle Corporation

Foram também obtidas várias micrografias por SEM onde são evidentes a diferença entre a granulometria e forma das partículas das duas aluminas utilizadas (Figuras 4.1 e 4.2).

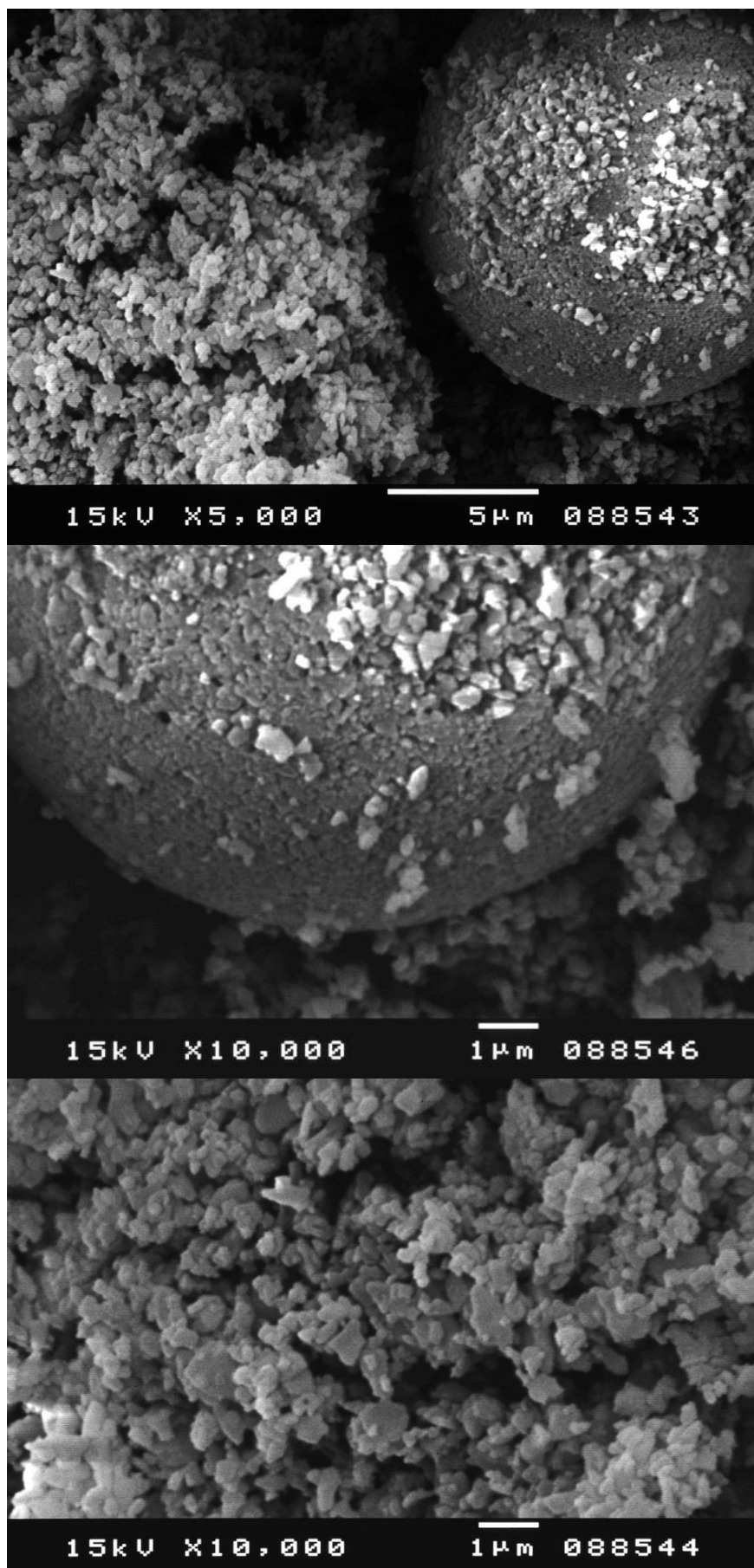


Figura 4.1 Micrografias de SEM do pó de alumina  $Al_2O_3$ .



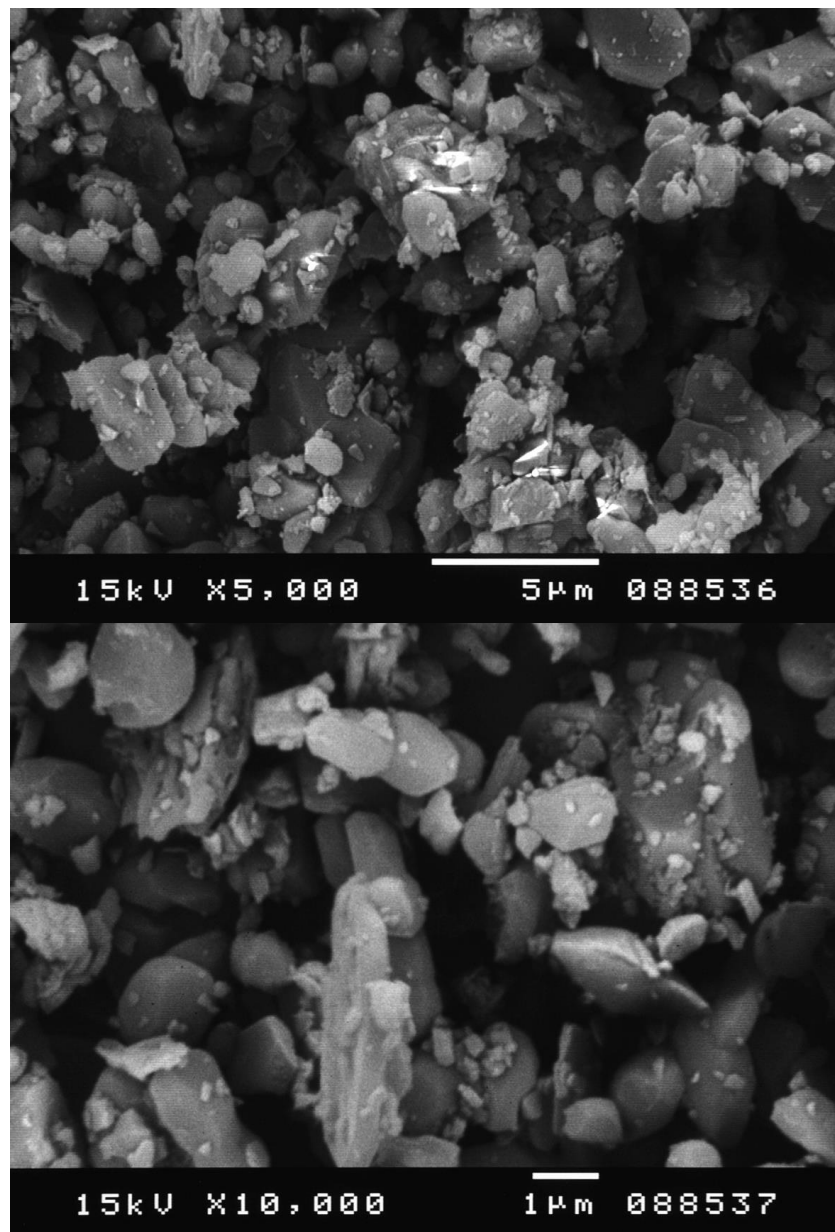


Figura 4.2 Micrografias de SEM do pó de alumina AL2.

Na alumina AL1 o tamanho de partículas é menor e a sua distribuição mais estreita. Na alumina AL2 esta distribuição é perceptivelmente mais larga, notando-se partículas com diferença de tamanho bastante elevada. É também observável, na alumina AL1, a existência de esferas de tamanho bastante superior ao resto do pó de origem desconhecida. Observa-se que estas esferas são aglomerados de partículas de pequenas dimensões, iguais às partículas de alumina não aglomerada (Figura 4.1). Não foi confirmado se estas esferas se desintegram durante o processo de preparação do *feedstock*, assim sendo esta é uma questão a observar no futuro, já que é necessário trabalhar com pós comerciais. Mais informações das aluminas utilizadas, facultadas pelo fornecedor, encontram-se nos anexo B1 e B2.

## Procedimento Experimental

---

### 4.2.2 Ligantes

No âmbito da MPIM, os ligantes utilizados na formulação de *feedstocks*, devem possuir baixa viscosidade para facilitar o escoamento. Com vista à execução experimental foram utilizados dois ligantes de baixa viscosidade:

- uma cera de parafina à qual é adicionada uma baixa percentagem de ácido esteárico e;
- um ligante de origem comercial *Siliplast LP65*.

### Cera de Parafina

As ceras de parafina são, geralmente, o componente principal no ligante para injeção a baixa e média pressão. Oferecem uma baixa viscosidade, baixo ponto de fusão, são pouco dispendiosas e não tóxicas [14, 43-44].

A cera utilizada para a formulação do ligante, de origem confidencial, é uma cera de parafina mineral, ou seja, de origem petrolífera e de elevada pureza. A sua remoção é efetuada facilmente por via térmica, sendo que o ciclo de temperaturas para este processo foi criado a partir da temperatura de degradação verificada pela análise de STA [anexo D]. As suas principais características estão sumariadas na Tabela 4.2.

**Tabela 4.2 Propriedades da cera de parafina.**

<b>Massa volúmica</b>	877 ± 1 kg/dm <sup>3</sup>	Picnómetro Hélio
<b>Temperatura de fusão</b>	52°C	STA
<b>Temperatura de decomposição</b>	200°C	STA
<b>Viscosidade (85°C)</b>	16mPa.s	Viscosímetro <i>Brookfield</i>

### Ácido Esteárico

O ácido esteárico, fornecido pela *Sigma Aldrich*, é um agente emulsionante, consistindo em moléculas cadeia de hidrocarbonetos com um grupo funcional de natureza polar e outro apolar. A sua função é depositar-se na superfície das partículas de pó, criando uma ponte entre estas e os restantes componentes do ligante. Assim, o *feedstock* fica menos viscoso, possibilitando uma maior carga de sólidos. As propriedades deste composto estão reunidas na Tabela 4.3.

No âmbito da tecnologia PIM, o ácido esteárico é largamente utilizado e introduz melhorias nas propriedades reológicas dos *feedstocks* evidentes e bem documentadas, mesmo em baixas quantidades [1-3, 9, 10, 13, 18].

**Tabela 4.3 Propriedades do ácido esteárico.**

<b>Massa Volúmica</b>	847 ± 1 kg/dm <sup>3</sup>	Picnómetro Hélio
<b>Pureza</b>	95 %	Sigma Aldrich
<b>Temperatura de fusão</b>	66°C	STA
<b>Temperatura de decomposição</b>	181°C	STA
<b>Viscosidade (85°C)</b>	25mPas.s	Viscosímetro <i>Brookfield</i>

### ***Siliplast LP65***

Este ligante comercial, fornecido pela *Zschimmer & Schwartz*, tem na sua constituição base parafinas e emulsionantes, sendo desconhecida a sua relação. É um ligante não solúvel em água, apresenta-se na forma de *pellets* brancas e tem uma viscosidade baixa, como é característico das parafinas. O fornecedor aconselha a utilização de 12% em massa para *feedstocks* de óxido de alumínio [anexo C]. As principais propriedades deste ligante estão sumariadas na Tabela 4.4.

A sua temperatura de degradação foi determinada por STA, de modo a ser criado um ciclo de temperaturas apropriado para o *debinding*. A sua decomposição deixa um resíduo máximo de 0.1% [anexo D].

**Tabela 4.4 Propriedades do *Siliplast LP65*.**

<b>Massa volúmica</b>	924 ± 1 kg/dm <sup>3</sup>	Picnómetro Hélio
<b>Temperatura de fusão</b>	47°C	STA
<b>Temperatura de decomposição</b>	196.0°C	STA
<b>Viscosidade (85°C)</b>	22mPa.s	Viscosímetro <i>Brookfield</i>

## **4.3 Procedimento experimental**

### **4.3.1 Preparação do *Feedstock***

Foram criados os 4 *feedstocks* possíveis utilizando os diferentes componentes, de acordo com a Tabela 4.5.

**Tabela 4.5 Misturas preparadas.**

<b>Ligante</b>	<b>Alumina 1</b>	<b>Alumina 2</b>
cera parafina + ácido esteárico	AL1.1	AL2.1
<i>Siliplast LP65</i>	AL1.2	AL2.2

Esta secção descreve o procedimento de realização de misturas em duas etapas do trabalho, para medição de viscosidade e para o processamento.

## Procedimento Experimental

Foi usado um sistema de agitação e de aquecimento, de acordo com o esquema da Figura 4.3. Este sistema é constituído por uma placa de aquecimento de resistência, um misturador de 4 hélices e um copo de vidro. A temperatura é controlada, pelo utilizador, com um termopar de imersão digital.

Para a produção dos *feedstocks*, os pós de alumina foram secos numa estufa a 110°C durante 18 horas. As massas, de pó e ligante, necessárias para a produção dos *feedstocks* foram calculadas a partir da equação 2.1.

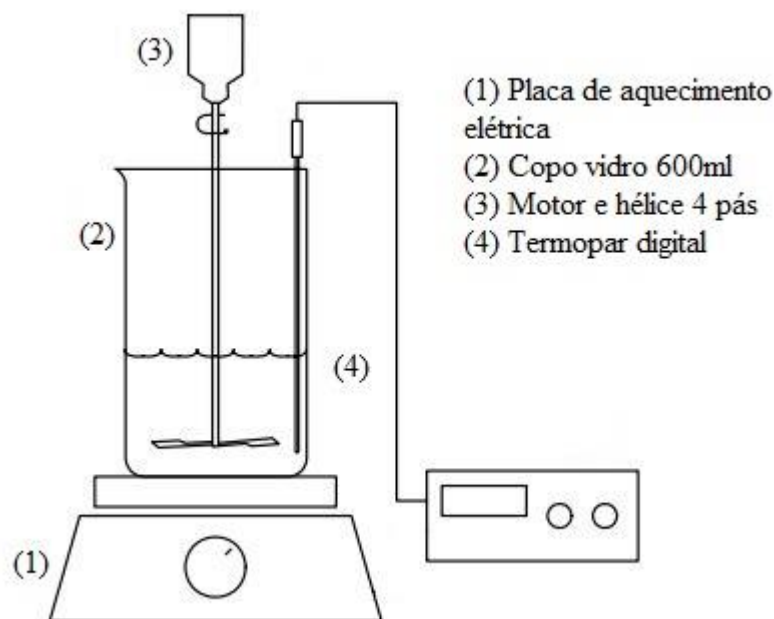


Figura 4.3 Sistema de mistura de *feedstock* utilizado. (CTCV)

O pó é adicionado sequencialmente de forma a auxiliar a mistura dos componentes e evitar a introdução de ar nesta. Após a adição de todo o pó e para assegurar uma homogeneização dos componentes e temperatura uniforme, o *feedstock* é agitado durante um período mínimo de 20 min e a 85°C. A velocidade do agitador é a máxima possível, sem induzir introdução de ar na mistura.

Depois de efetuada a leitura de viscosidade, é adicionada uma nova quantidade de pó ao *feedstock*, correspondente a uma nova carga de sólidos e homogeneizada novamente, tal como descrito anteriormente. Este processo foi efetuado repetidamente de modo a serem obtidos os *feedstocks* com todas as cargas de sólidos estudadas.

### 4.3.2 Medição da viscosidade

Após homogeneização, o copo com o *feedstock* é colocado num banho termostático para medir a sua viscosidade com o viscosímetro de *Brookfield*. A temperatura do banho e, portanto do *feedstock*, foi 85°C, valor de referência para a temperatura de injeção no CTCV.

O braço que apoia o viscosímetro é regulável em altura, possibilitando assim mergulhar o *spindle* no *feedstock* até ao nível definido para cada *spindle* e obter a leitura do aparelho. As leituras no viscosímetro e os cálculos da viscosidade foram efetuadas segundo o manual de instruções do aparelho, explicadas na secção 3.2.2, referente à viscosimetria rotacional.

A utilização do reómetro de binário para caracterizar o *feedstock* foi experimentada mas sem sucesso. A primeira dificuldade prendeu-se com o facto de os ligantes utilizados possuírem viscosidade muito baixa, o que possibilitava algum escoamento destes pelas fendas entre as partes da câmara de mistura. A segunda dificuldade resultou do facto da mistura final ter baixa viscosidade e, conseqüentemente, o binário medido estar no limite de deteção do equipamento. Assim, não foi possível detetar a presença de instabilidade do *feedstock* consoante o aumento da carga de sólidos.

### 4.3.3 Injeção

A máquina de injeção de MPIM utilizada para a produção de peças, foi uma *Goceram GC-MPIM-2-MA* (Figura 4.4). O molde utilizado tem a forma de um disco com uma ligeira conicidade e é construído em aço inoxidável (Figura 4.5). A injeção do *feedstock* é efetuada pelo centro do molde, sendo que este é cheio de baixo para cima. Não tem qualquer sistema próprio de refrigeração ou de extração da peça.



Figura 4.4 Máquina de injeção MPIM *Goceram* com molde introduzido. (CTCV)

## Procedimento Experimental

A extração é efetuada, pelas traseiras do molde, exercendo pressão no ponto de injeção. Para a refrigeração, o molde, é mergulhado em água fria e posterior secagem com papel ou panos secos. As dimensões do molde, representadas no esquema da Figura 4.5, foram medidas com um paquímetro digital. A espessura do molde foi impossível de medir devido à sua forma. As condições base de injeção estão resumidas na tabela 4.6.



Figura 4.5 Molde de aço inoxidável e dimensões da cavidade de enchimento. (CTCV)

Tabela 4.6 Parâmetros de entrada da máquina de injeção.

Temperatura de injeção	85°C
Pressão de injeção	17,6 bar
Tempo para injeção/ de injeção/ para libertar	5/5/5 s
Volume de injeção	4.9 cm <sup>3</sup>

De forma a poderem ser avaliadas quanto à retração linear e ao grau de densificação, as peças injetadas foram marcadas e caracterizadas quanto à sua dimensão, massa e possíveis defeitos visíveis. Para esta caracterização foram efetuadas medições de dois diâmetros e duas espessuras do disco em relação à marca efetuada anteriormente, bem como o diâmetro do ponto de injeção (adjacente ao disco) e os pesos das peças. A caracterização dimensional foi efetuada com um paquímetro digital com uma resolução de  $10^{-5}$  m e a caracterização mássica efetuada numa balança analítica com uma resolução de  $10^{-4}$  g.

### 4.3.4 *Debinding*

O *debinding* das peças é efetuado termicamente utilizando uma estufa laboratorial ventilada (Figura 4.6). Esta estufa está preparada para atingir os 300°C e possui um queimador, alimentado a gás e ar comprimido, para decompor os gases nocivos expelidos durante o processo de degradação do ligante. Está ainda preparada para receber *inputs* de *set-point* de temperaturas, a partir de um computador, via cabo de série.



Figura 4.6 Estufa de *debinding* utilizada. (CTCV)

Os pontos mais importantes retirados pela análise STA dos ligantes são a temperatura de fusão e a temperatura de degradação, por ordem crescente de temperatura. Deste modo, o ciclo de temperaturas de *debinding* usado no CTCV foi criado para se obter uma remoção quase total do ligante. Este inclui aquecimentos lentos (entre 0,25 e 1°C/min) e dois patamares a 200°C (temperatura aproximada de início de degradação dos ligantes) e a 300°C. Sem modificar este ciclo e com o objetivo de estudar a remoção do ligante, previamente, uma amostra das peças foi submetida a *debinding* num suporte cerâmico e outra coberta por um leito de alumina fina.

Depois do *debinding*, as peças são retiradas do suporte que as levou à estufa e pesadas, de modo a calcular a percentagem de ligante removido. Assim é possível verificar a eficácia desta etapa.

#### 4.3.5 Sinterização

Após o *debinding* das peças, foi realizada a sinterização num forno *Termolab*, preparado para atingir 1700°C (Figura 4.7). O ciclo de temperatura para que foi programado o forno é composto por um estágio de remoção total do restante ligante presente nas peças e um estágio a 1600°C de 2 horas, onde se dá a sinterização das peças.





**Figura 4.7 Forno de sinterização utilizado. (CTCV)**

Tal como no *debinding*, uma amostra das peças foi a sinterizar em suporte cerâmico e outra coberta num leito de alumina, com o intuito de estudar a existência de diferenças dos dois suportes nesta etapa.

A caracterização das peças é novamente efetuada, de modo a verificar possíveis defeitos causados por esta etapa e determinar a respetiva retração linear e densidade aparente. A verificação do grau de densificação das peças moldadas é efetuada calculando a densidade aparente através do princípio de Arquimedes. Este princípio diz que um objeto imerso num fluido sofre uma impulsão igual ao peso do fluido deslocado pelo objeto, sendo que esta impulsão não é influenciada pelo peso ou pela forma do objeto <sup>[26]</sup>.

Após sinterização, as peças são secas, para evaporar qualquer humidade, pesadas e posteriormente colocadas em água destilada em ebulição durante, pelo menos, 3 horas, de modo a que a água penetre nos poros abertos e interstícios da peça. Após este tempo, a peça é pesada dentro de água de modo a possibilitar o cálculo da densidade aparente. De seguida, a peça é enxuta com um pano húmido, de forma a retirar apenas a água à superfície desta, e pesada fora de água, possibilitando assim o cálculo do volume de poros abertos nas peças. Esta metodologia segue a norma ISO 18754:2003 (propriedade do CTCV), respeitante à determinação de densidade e porosidade aparente de cerâmicos técnicos.



## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Viscosidade dos ligantes

A Tabela 5.1 apresenta a viscosidade dos componentes e das misturas de ligantes usadas neste trabalho. Como podemos observar, as viscosidades dos ligantes têm valores bastante baixos, potencialmente indicados para a utilização na tecnologia MPIM.

**Tabela 5.1 Viscosidade dos ligantes.**

Ligante	Viscosidade a 85°C (mPa.s)	
	Experimental	Calculada
Ligante de cera de parafina	17	17
<i>Siliplast LP65</i>	22	-

Com o objetivo de verificar teoricamente a relação entre a viscosidade da mistura e a dos seus componentes, recorreu-se ao modelo das adições logarítmicas <sup>[1]</sup>:

$$\ln(\eta_l) = \sum_{i=1}^n w_i \ln(\eta_i), \quad 5.1$$

onde,  $\eta_l$  é a viscosidade da mistura e  $\eta_i$  a viscosidade de cada componente. Este modelo é considerado uma boa aproximação à determinação da viscosidade de uma mistura de componentes de um ligante puramente termoplástica, num sistema sem reações químicas, a temperatura e tensão de corte constantes.

Podemos verificar na Tabela 5.1 que o modelo utilizado para calcular a viscosidade teórica do ligante formulado, obteve um valor igual ao medido pelo viscosímetro de *Brookfield*.

### 5.2 Comportamento reológico dos *feedstocks*

De modo a compreender o comportamento destes *feedstocks* no processo de MPIM, foi medida a viscosidade dos *feedstocks* AL1.1 e AL2.1, com *spindles* e gama de velocidades do equipamento, possíveis. Este estudo possibilitou também a escolha do *spindle* para a medição da viscosidade dos restantes *feedstocks*.

Os estudos, em geral, pressupõem a obtenção de relações de viscosidade vs taxa de corte, porém o viscosímetro utilizado apenas avalia a viscosidade em função da velocidade de rotação do *spindle*. Com o intuito de obter uma relação entre a velocidade de rotação do

## Resultados e Discussão

*spindle* e a taxa de corte conferida no sistema, foi consultado o fabricante do viscosímetro (*Brookfield*), mas a resposta foi negativa.

As Figuras 5.1 e 5.2 apresentam os reogramas – viscosidade vs. velocidade de rotação do *spindle* obtidos.

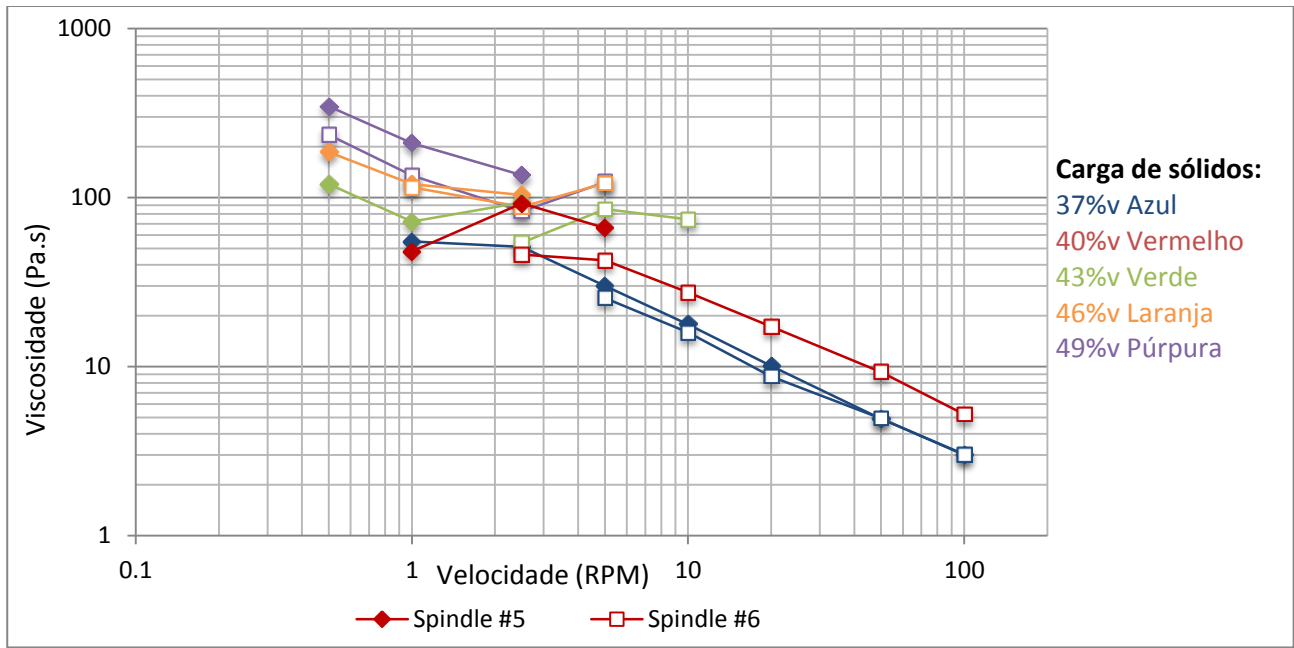


Figura 5.1 Reograma das misturas com AL1.1 com diversas cargas de sólidos.

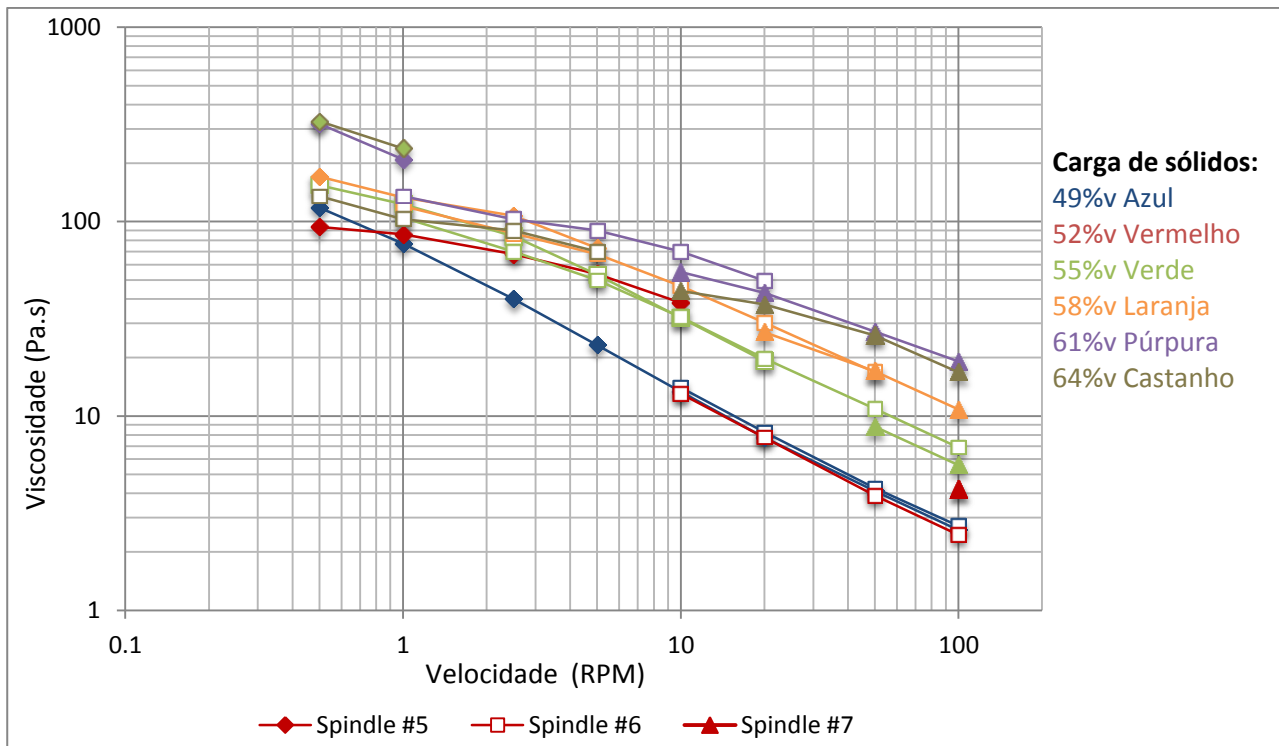


Figura 5.2 Reograma das misturas com AL2.1 com diversas cargas de sólidos.

Da análise do gráfico, observa-se um decréscimo da viscosidade com o aumento da velocidade de rotação dos *spindles* e, conseqüentemente, da taxa de corte, como era esperado num fluido pseudoplástico. O comportamento observado, na totalidade dos *feedstocks*, é aproximadamente linear, o que indica um decréscimo da viscosidade constante com a velocidade. É também perceptível um aumento nos valores da viscosidade, praticamente sequencial, consoante a carga de sólidos, tal como seria de esperar, já que uma maior carga de sólidos indica uma menor lubrificação das partículas pelo ligante e por consequência maior atrito entre elas.

### 5.3 Efeito da carga de sólidos na viscosidade

A Figura 5.3 apresenta a viscosidade em função da carga de sólidos dos *feedstocks* formulados com o ligante à base de cera (AL1.1 e AL2.1). Como foi explicado anteriormente, estas medições foram efetuadas apenas com o *spindle*#5 à velocidade de 1 RPM, já que foi a única combinação de *spindle* e velocidade de rotação que possibilitou o maior número de carga de sólidos.

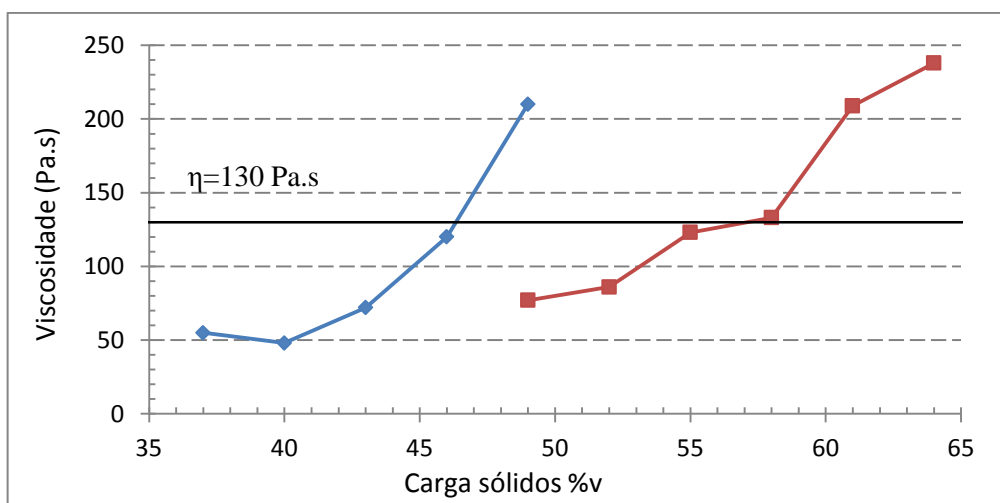


Figura 5.3 Análise da viscosidade vs carga de sólidos dos *feedstocks* AL1.1 (◆) e AL2.1 (■).

Pode observar-se que existe um aumento da viscosidade com a carga de sólidos incorporada no *feedstock*. No entanto, o primeiro ponto de viscosidade do *feedstock* AL1.1 tem um valor de viscosidade maior que o valor seguinte, podendo este fenómeno dever-se a uma má homogeneização ou erro de leitura.

Pode verificar-se que para obter a mesma viscosidade nos dois *feedstocks* é necessário utilizar uma carga de sólidos bastante distinta (exemplo para  $\eta=130$  Pa.s,  $\phi_{AL1.1}=46\%v$  e  $\phi_{AL2.1}=55\%v$ ). Analogamente, é notável uma grande diferença de viscosidade, para a mesma

## Resultados e Discussão

carga de sólidos (para  $\phi=49\%v$ ,  $\eta_{AL1.1}=210$  Pa.s e  $\eta_{AL2.1}=80$  Pa.s). Esta diferença pode ser explicada pela diferença dos tamanhos de partículas presentes nos dois *feedstocks*, já que partículas de menor tamanho ( $d_{50}=0,7$   $\mu m$ , AL1) exibem uma maior área de superfície específica, o que está associado a maior atrito e, conseqüentemente, maior viscosidade.

No AL2.1 não é observável o comportamento exponencial esperado da viscosidade com o aumentar de carga de sólidos, mas sim um comportamento quase linear. Por outro lado, no *feedstock* AL1.1, observa-se o iniciar de um comportamento exponencial mas não é possível a sua confirmação, devido à impossibilidade de produzir este *feedstock* com uma carga de sólidos maior que a máxima representada (49%v). O aumento da carga de sólidos, acima dos valores máximos testados, não assegurou a homogeneização dos *feedstocks*, tendo estes demonstrado viscosidade elevada e aparência pastosa (bastante consistente).

Assim, não foi possível determinar a carga de sólidos crítica pelo método do crescimento exponencial da viscosidade, para nenhum destes *feedstocks*. Como tal, a carga de sólidos que teve de ser utilizada para a etapa de injeção, foi determinada pela carga de sólidos que corresponde a uma viscosidade de 130 Pa.s, como referido na secção 3.2.2. Deste modo, as cargas de sólidos escolhidas para a etapa de injeção, foram 46%v no caso da AL1.1 e 55%v no caso da AL2.1, equivalentes a 120 Pa.s e 123 Pa.s de viscosidade, respetivamente.

A Figura 5.4 apresenta a viscosidade em função da carga de sólidos dos *feedstocks* formulados com o ligante comercial, *Siliplast LP65* (AL1.2 e AL2.2).

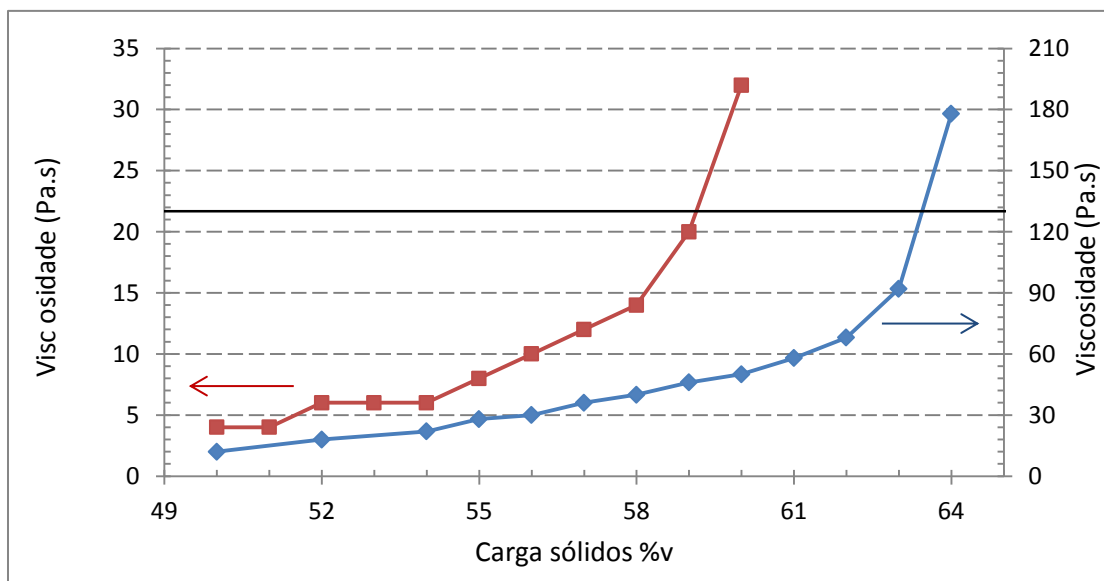


Figura 5.4 Análise da viscosidade vs carga de sólidos dos *feedstocks* AL1.2 (◆) e AL2.2 (■).

Para os *feedstocks* AL1.2 e AL2.2 representados (Figura 5.4), a viscosidade aumenta com a carga de sólidos tal como verificado com os *feedstocks* anteriores. No entanto, a viscosidade dos *feedstocks* AL1.2 e AL2.2 apresenta um comportamento exponencial, conseguindo-se demonstrar uma relação de acordo com a literatura.

No *feedstock* AL2.2, a adição de pó não foi possível acima dos 60%v, pois observou-se uma dificuldade de homogeneização. Porém, o comportamento exponencial da viscosidade é perceptível, apesar dos seus baixos valores observados. Assim sendo, foi utilizada uma carga de sólidos de 59%v para a etapa de injeção, equivalente a um valor ótimo, ou seja, entre 2 a 5 %v abaixo do CPVC.

O *feedstock* AL1.2 a curva exponencial é perceptível e assim foi utilizada uma carga de sólidos de 63%v para a etapa de injeção, pela mesma razão mencionada para o *feedstock* AL2.2. Apesar da viscosidade deste *feedstock* apresentar uma gama de valores bastante superior quando comparada com a do AL2.2, ambos exibem uma elevada fluidez visual (impossível de fotografar). Esta fluidez é notoriamente maior comparando com os *feedstocks* ALx.1 (preparados com o ligante formulado), já que estes necessitaram de ajuda externa para serem vazados para o alimentador da máquina de injeção enquanto que os *feedstocks* ALx.2 foram vazados apenas pelo auxílio da força da gravidade. Por outro lado, esta fluidez vai contra os valores de viscosidades dos ligantes puros observados.

No entanto, uma maior dificuldade de homogeneização foi observada na preparação do *feedstock* AL1.2 para a etapa de injeção. Esta discrepância de observações confirma que uma preparação fresca de um *feedstock* apresenta uma maior viscosidade, e possível comportamento dilatante, do que uma preparação com homogeneizações faseadas, como o sucedido na preparação dos *feedstocks* para a caracterização da sua viscosidade.

Para uma carga de sólidos de 49%v, existe uma grande diferença de viscosidade entre todos os *feedstocks*. Porém, pode-se concluir que o ligante comercial *Siliplast LP65*, utilizado para formulação dos *feedstocks* AL1.2 e AL2.2, foi o que obteve menor valor de viscosidade e assim, melhor comportamento para MPIM.

Apesar da determinação da carga de sólidos a utilizar na etapa de injeção não ter sido possível pelo método do crescimento exponencial da viscosidade, nos *feedstocks* AL1.1 e AL2.1, pode-se afirmar que o método da carga de sólidos que corresponde a 130 Pa.s é aceitável, quando o anterior não é possível, já que a viscosidade do *feedstock* AL1.2 com a carga de sólidos a utilizar na etapa de injeção, tem um valor próximo de 130 Pa.s.

Assim, estão escolhidas as cargas de sólidos de cada *feedstock* para a etapa de injeção (Tabela 5.2).

## Resultados e Discussão

Tabela 5.2 *Feedstocks* e cargas de sólidos utilizadas no processamento.

Ligante	Alumina 1	Alumina 2
Ligante de Cera de parafina	46%v [AL1.1]	55%v [AL2.1]
<i>Siliplast LP65</i>	63%v [AL1.2]	59%v [AL2.2]

De forma a fazer uma análise aos *feedstocks* AL1.1 e AL2.2 com a carga de sólidos que foram processados, são representados os seus reogramas na Figura 5.5.

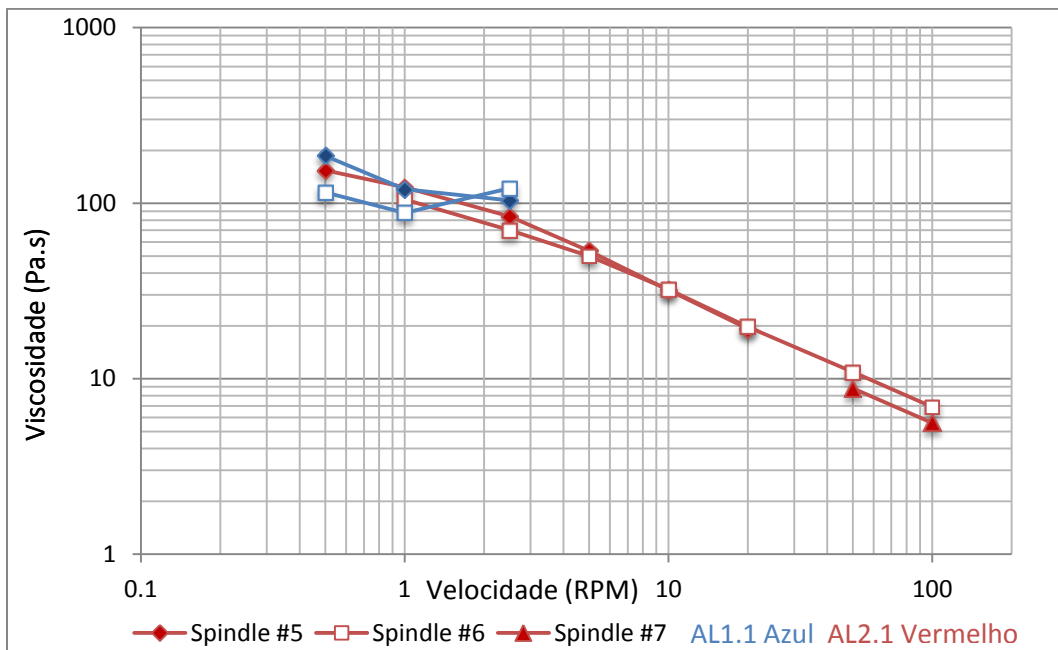


Figura 5.5 Comportamento da viscosidade vs velocidade de rotação do *spindle* dos *feedstocks* AL1.1 e AL2.1 com uma carga de sólidos de 46 e 55%v, respetivamente.

Pode verificar-se que o *feedstock* AL1.1 com  $\phi = 46\%$ , apresenta uma viscosidade praticamente constante na gama de velocidade analisada. No caso do *spindle*#6, a viscosidade sofre um ligeiro aumento, diferente do esperado, possivelmente originado por erros de leitura, pois este *feedstock* apresentava uma elevada consistência e aparência semi-sólida. Esta consistência podia levar à introdução facilitada de ar na mistura, afetando facilmente a leitura exata da sua viscosidade. A gama de velocidade de análise, considerada demasiado estreita foi resultado das limitações do equipamento, pois estas foram as condições em que a força se situava entre 10 e 100%. Assim, foi impossível investigação mais aprofundada sobre a relação da viscosidade com a velocidade de rotação do *spindle*.

No caso do *feedstock* AL2.1, com 55%v de carga de sólidos, a viscosidade tem uma tendência decrescente de forma monótona com o aumento da velocidade de rotação, característica normal dos fluidos pseudoplásticos.

#### 5.4 Preparação e injeção dos *feedstocks*

Para controlo aos *feedstocks* AL1.1 e AL2.1 com a carga de sólidos definida para injeção, foi novamente medida a viscosidade (Tabela 5.1). Estas medições foram efetuadas com o *spindle#5* à velocidade de 1 RPM.

Tabela 5.3 Comparação da viscosidade dos *feedstocks* entre a etapa de preparação para a caracterização e para a injeção.

		<i>Feedstock</i>			
		AL1.1	AL2.1	AL1.2	AL2.2
<b>Viscosidade</b>	Caracterização reológica	120	123	92	20
<b>85°C (Pa.s)</b>	Etapa de injeção	140	136	82	28

Como podemos verificar nestes *feedstocks*, os valores de viscosidade sofreram uma diferença, mesmo assim, podem-se considerar similares aos valores determinados na caracterização reológica. Este resultado observado, indica que em ambas os momentos de leitura das viscosidades, os 4 *feedstocks* apresentam um comportamento similar e portanto estamos perante um processo de produção e mistura, de *feedstocks*, razoavelmente reprodutível.

#### Injeção

O processo de injeção foi iniciado usando os parâmetros indicados na Tabela 4.6, e o sistema de bombagem da máquina “ferrado” com o *feedstock* AL2.1. Este *feedstock* serviu para recalibrar a injetora (quanto a defeitos formados), já que foi o *feedstock* com que a máquina tinha sido calibrada anteriormente. Após esta recalibração, foram injetados os *feedstocks* AL1.1, AL2.1 e AL2.2, exibindo a presença de peças “chupadas”, ou seja, peças com concavidades nas suas superfícies, resultantes da queda de pressão no molde antes do *feedstock* sofrer total solidificação. Este fenómeno levou ao aumento do tempo de injeção de 5 para 10 s, suprimindo assim este defeito.

Foram recolhidos dados de temperatura em vários pontos na injetora para confirmar o seu controlo de “*set-point*”. A temperatura no bloco/ponto de injeção permanecia 5°C abaixo do valor de “*set-point*”, por isso foi aumentada para 90°C mantendo assim o bloco/ponto de

## Resultados e Discussão

---

injeção em cerca de 85°C. Este aumento de temperatura serviu também para diminuir a rugosidade da superfície das peças, já que o *feedstock* não sofre um arrefecimento tão brusco quando toca nas paredes do molde.

Uma amostra de peças injetadas (em verde) pode ser visualizada na Figura 5.6.

O processo de injeção foi efetuado com ciclos de aproximadamente 30 s para a produção de uma peça. Um *batch* consiste na repetição deste ciclo, sendo produzidas 4 peças (4 ciclos) antes da necessidade de arrefecer o molde. Esta observação, deve-se ao facto de o molde atingir uma temperatura demasiado elevada para a formação das peças, necessitando assim de arrefecimento forçado em água fria. Foi então determinado que a temperatura do molde não poderia ultrapassar os 35°C, já que a temperaturas superiores as peças permaneciam num estado sólido mas facilmente moldável. Este fenómeno conduzia à aderência excessiva da peça ao molde e à deformação da mesma quando aplicada a força para a sua extração. Por outro lado, logo após tirar o molde da água, ou seja, com o molde frio (16°C), revelou ser a situação onde a peça era extraída do molde praticamente sem esforço. Esta condicionante observou-se em todos os *feedstocks* utilizados e é explicado pela rápida contração térmica da peça.



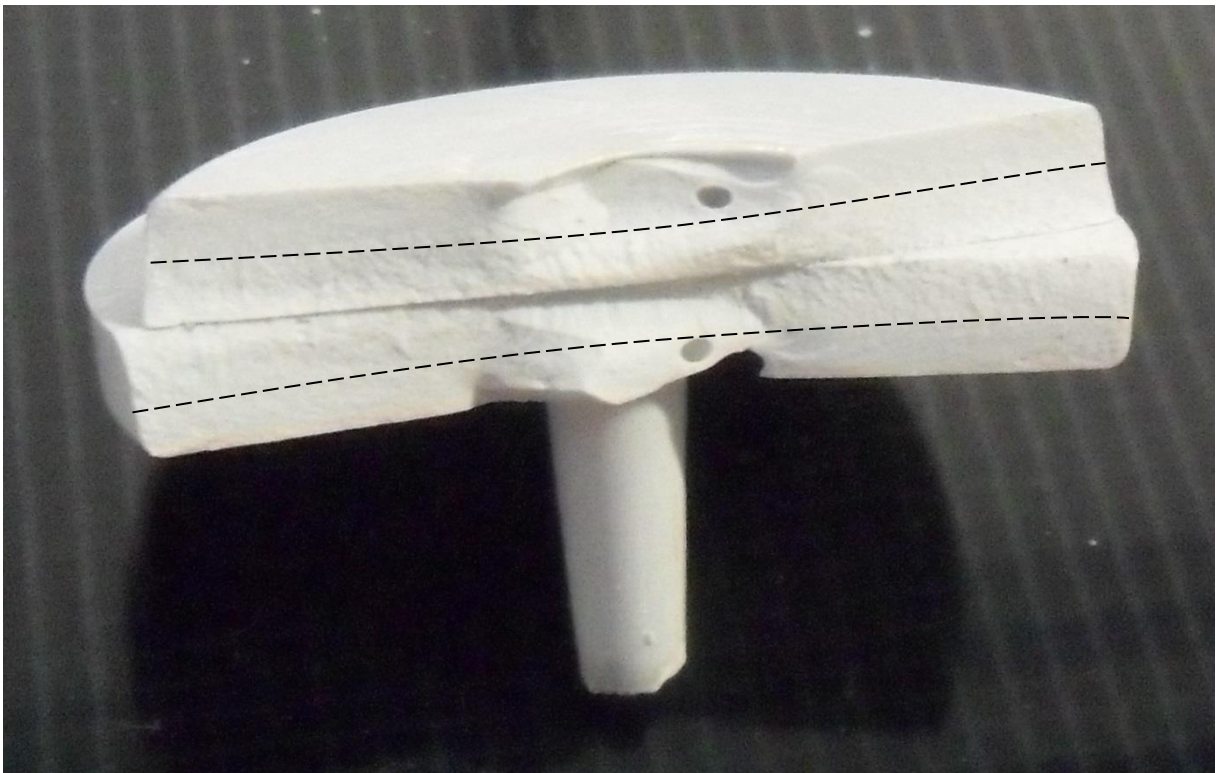
Figura 5.6 Amostra das peças injetadas (em verde) do *feedstock* AL2.2.

Assim, quando a temperatura do molde é baixa (início de cada *batch*), estas peças apresentaram uma compactação menor e heterogénea quando comparando com um molde mais quente (Figura 5.7). Este facto é possível de verificar quando a superfície superior do molde, que contacta com a superfície inferior da peça, está mais fria que a superfície inferior do molde, que contacta diretamente com o bloco de injeção (85°C) e com a superfície superior da peça. Este gradiente de temperaturas das duas faces do molde faz com que o *feedstock*



solidifique rapidamente, na superfície mais fria, não tendo tempo para sofrer compressão. Na superfície inferior do molde, mais quente, o *feedstock* mantém-se moldável mais tempo, possibilitando a sua compressão à medida que se dá a solidificação. Tendo em conta estes factos, uma temperatura aproximada entre 25 a 30°C, foi definida como a temperatura ótima do molde para obter o mínimo de defeitos.

De referir que no caso do *feedstock* AL2.1, a quinta peça de um *batch* ficou colada à parte superior do molde quando este foi aberto. Este fenómeno foi pouco comum nos outros *feedstocks* (Figura 5.8).



**Figura 5.7** Peça com compactação heterogênea e bolha de ar (*feedstock* AL2.2).

Como é possível de observar, a forma como o molde foi aberto e a temperatura elevada deste, originaram a fratura da peça. Linhas/anéis de fluxo e a cavidade provocada pela quebra do ponto de injeção, são visíveis na superfície superior da peça (Figura 5.8).

Praticamente todas as peças produzidas a partir do *feedstock* AL1.1 apresentaram manchas de cor cinza (Figura 5.9). A origem destas impurezas é desconhecida, embora se pense que possam ser impurezas de aço inox do agitador transferidas para o *feedstock* durante a sua preparação. Devido ao tamanho das partículas de pó e às altas velocidades de rotação com que as hélices atravessam o *feedstock*, as partículas de pó, sendo mais duras, têm a capacidade de polir as hélices do agitador, retirando algum material do aço. De facto, após

## Resultados e Discussão

---

várias horas de utilização do agitador para preparar os *feedstocks*, as hélices mostraram sinal de polimento.

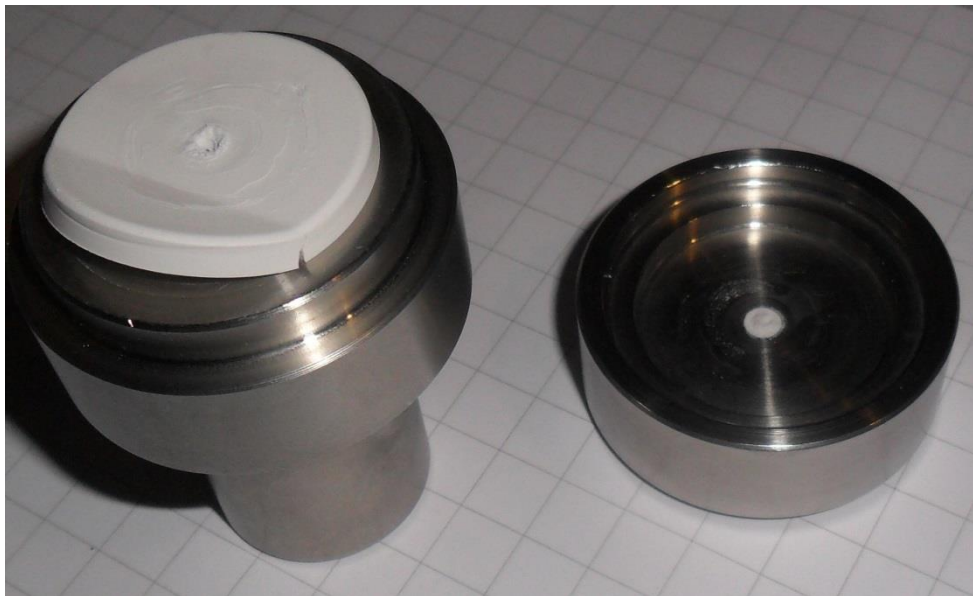


Figura 5.8 Peça colada à parte superior do molde, ponto de injeção partido.

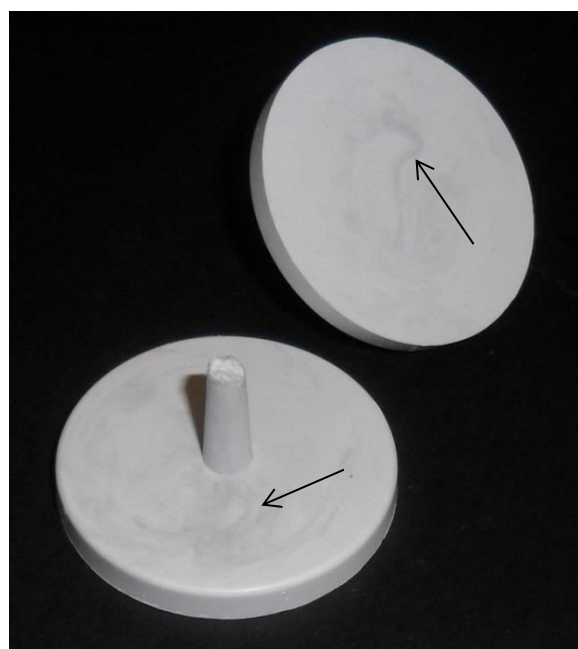


Figura 5.9 Manchas cinza (*feedstock* AL1.1, esquerda) nas peças injetadas.

As peças injetadas foram então identificadas e caracterizadas quanto às suas dimensões, para posterior cálculo da retração linear e quanto ao seu peso, de modo a calcular massas volúmicas e graus de densificação. De notar que as peças injetadas contêm ligante, ou seja, o cálculo da massa volúmica e do grau de densificação não pode seguir a metodologia descrita

anteriormente (secção 4.3.5), pois tanto a secagem como a colocação das peças em água fervente durante 3 horas iria destruí-las devido à liquefação do ligante. Por isso, os cálculos foram efetuados considerando que as peças não contêm qualquer humidade ou porosidade.

O *feedstock* AL1.2 necessitou de mais atenção que os restantes, pois criou bastantes situações problemáticas. O seu processo de injeção foi iniciado com os parâmetros descritos na Tabela 4.6, mas rapidamente estes foram alterados de modo a mitigar esses mesmos problemas, seguindo a metodologia descrita na Tabela 5.4.

O desmoldar das peças foi o principal problema deste *feedstock*, tendo sido tentadas várias modificações nos parâmetros de injeção (Tabela 5.4), mas sem sucesso. No entanto, estas modificações levaram a melhorias em outros aspetos, nomeadamente na eliminação dos defeitos observados nas peças. Aumentando o tempo de injeção para 10 s e através de uma válvula de admissão de ar ao pistão hidráulico, o caudal médio foi regulado para  $1,3 \text{ cm}^3/\text{s}$ . O cálculo deste caudal médio foi calculado, verificando qual a área de secção, o tempo e a distância percorrida pelo pistão, desde o começo do seu curso até à sua total paragem. De salientar que o tempo necessário para fazer uma injeção com este caudal médio é de 3,9 s, sensivelmente.

Contudo, o aumento do tempo de injeção para 10 s e a regulação do caudal levaram a que os defeitos nas peças fossem suprimidos, apesar de o problema de desmoldagem das peças ter permanecido (Tabela 5.4). Estas dificuldades de desmoldagem levavam muitas vezes à destruição da peça, quando aplicada força no ponto de injeção. Pensa-se que este problema resulta da elevada carga de sólidos deste *feedstock* (63%v), ou seja, da pouca quantidade de ligante presente na mistura. Assim, durante o arrefecimento da peça no molde, esta apresenta uma retração térmica insuficiente para auxiliar a sua “descolagem” do molde. Podemos assim concluir que o ligante comercial é vantajoso, pela sua capacidade de carga de sólidos, mas tem como desvantagem a criação de problemas de desmoldagem da peça, assim como, possivelmente, o favorecimento do comportamento dilatante dos *feedstocks*. As peças produzidas por este *feedstock* são também identificadas pela aparência espelhada da superfície.

Para este *feedstock* (AL1.2), conseguiram-se produzir *batches* de duas peças e apenas a primeira (após arrefecimento do molde), foi fácil de desmoldar. Assim, foi concluído que não é possível a desmoldagem eficiente da peça, com temperaturas do molde acima de 30°C. De modo a auxiliar a desmoldagem das peças, testou-se ainda a aplicação de um revestimento no molde, usando um spray de nitreto de boro e um *spray* comercial de efeito

## Resultados e Discussão

lubrificante/desengordurante (*WD40*). Contudo, nenhum dos *sprays* conduziu a uma melhoria notória na desmoldagem das peças.

**Tabela 5.4 Condições de operação e problemas associados na injeção do *feedstock* AL1.2.**

Parâmetros			Problemas				
<i>T.inj</i> °C	<i>P.inj</i> bar	<i>t.inj</i> s	A	B	C	D	E
85	17,6	5	X	X			
90	4,4	5	X	X			
90	26,5	5	X	X			
100	17,6	5	X	X	X	X	
100	4,4	3	X	X		X	X
100	4,4	10		X			
Vazamento direto no molde				X			
A			Mau acabamento de superfície (rugosidades)				
B			Desmoldagem manual bastante difícil e conseqüente destruição da peça				
C			Ponto de injeção partido				
D			Linhas de fluxo de <i>feedstock</i>				
E			Molde não preenchido totalmente				

Após o processo de injeção, foi obtido, consoante os *feedstocks*, um número de peças variado, com e sem defeitos, as quais foram caracterizadas. Foram também escolhidas seis peças de cada *feedstock* para prosseguir com o processo de *debinding* e sinterização. Assim, selecionaram-se as cinco melhores e uma sexta que foi propositadamente escolhida devido à presença de algum defeito visível. No caso das peças produzidas pelo *feedstock* AL1.2, dado que houve dificuldade em produzir peças bem formadas, os defeitos das seis peças escolhidas foram identificados antes destas seguirem para *debinding* e sinterização. De modo a prevenir que algum comportamento inesperado ocorresse, numa primeira instância, apenas foi feito o *debinding* e sinterização de 3 peças produzidas pelo *feedstock* AL1.2.

Das peças selecionadas de cada *feedstock*, foi determinada a sua retração linear em relação às dimensões do molde (Figura 5.10).

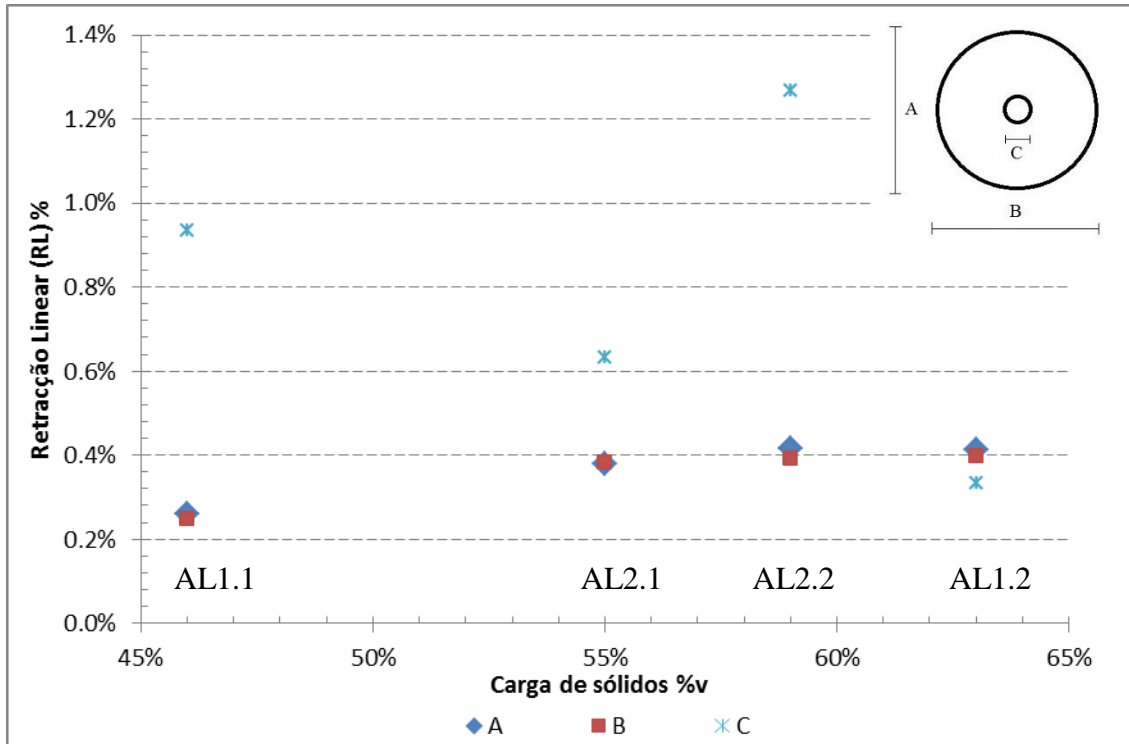


Figura 5.10 Retração linear (em relação às dimensões do molde) vs carga de sólidos.

Esta representação gráfica possibilita a verificação da retração sofrida pelas peças, através da sua solidificação (Figura 5.10). Como se observa, a retração dos diâmetros do disco (A e B) mantém se aproximadamente constante, com um pequeno crescimento, consoante as diversas cargas de sólidos utilizadas. Este comportamento é concordante com a retração anisotrópica dos *feedstocks* devido à tendência natural das partículas achatadas de se orientarem no sentido do fluxo de injeção (do centro para a periferia da peça). Apesar desta tendência estar bem definida não vai de encontro ao esperado, já que um *feedstock* com menor carga de sólidos, deveria ter uma maior influência da expansão térmica, devido ao maior volume de ligante.

Por outro lado, no diâmetro do ponto de injeção (C), houve uma instabilidade nos valores observados e sem tendência definida. Devido à discrepância destes, podemos concluir que existe algum erro de medição na dimensão C, causado pelo utilizador.

### 5.5 *Debinding*

Com vista ao estudo preliminar do efeito do suporte utilizado no *debinding* e sinterização, foram utilizadas peças do *feedstock* AL2.1. Os suportes utilizados foram:

- um suporte perfurado em aço inoxidável,
- um suporte de cerâmico refratário,
- um leito de alumina grosseira,
- um leito de alumina fina.

O suporte de aço inox, devido às suas perfurações, causou aderência das peças e deformação destas, originando fraturas. O leito de alumina grosseira aderiu às peças, criando uma camada difícil de remover. O suporte de cerâmico refratário e o leito de alumina fina, não causaram qualquer deformação às peças. Apesar destes defeitos, as peças foram também sinterizadas (Figura 5.11).

Considerando que toda a massa perdida na etapa de *debinding* corresponde a ligante removido, as peças cobertas por um leito de alumina sofreram uma remoção do ligante de  $95,0 \pm 0,4\%$ , enquanto que as peças apenas em suporte cerâmico sofreram uma remoção de  $95,9 \pm 0,2\%$ . Daqui conclui-se que existe uma diferença nas massas de ligante perdido, sendo maior a massa perdida no suporte cerâmico, embora a diferença seja muito pequena ou até negligenciável. Os outros suportes foram rejeitados previamente devido aos defeitos que causaram nas peças. De salientar que o suporte de aço apenas foi utilizado no *debinding*.

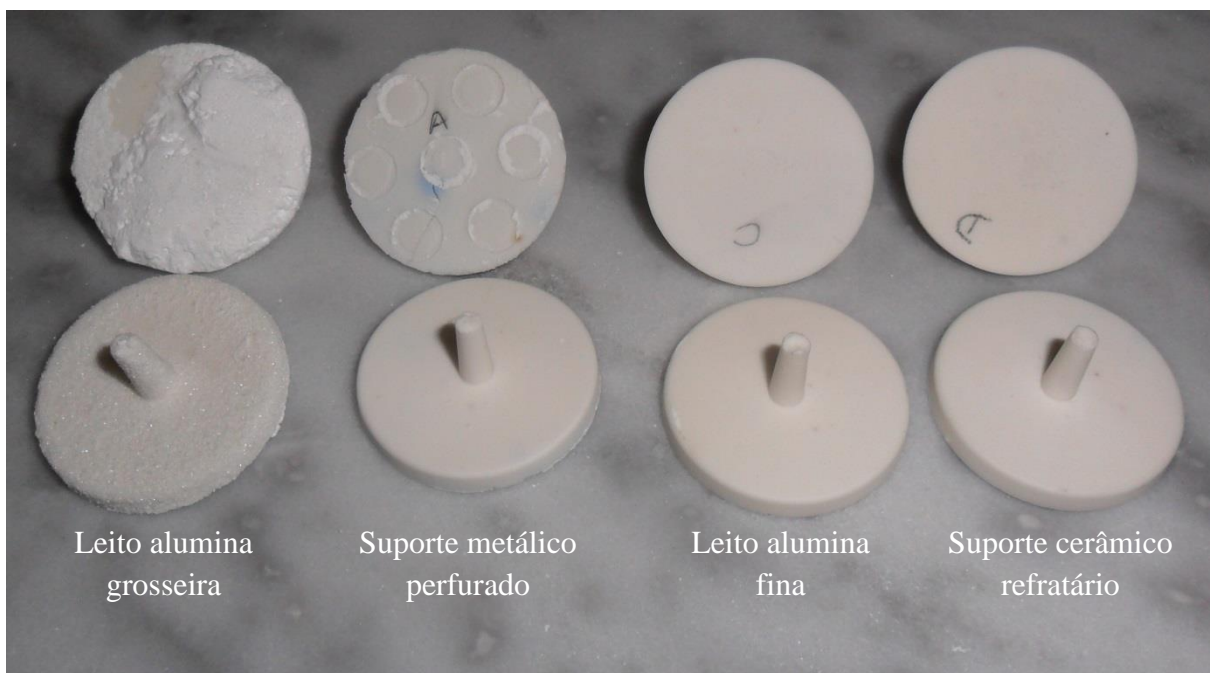


Figura 5.11 Peças sinterizadas com *debinding* feito em vários suportes.



As peças injetadas e caracterizadas anteriormente, foram colocadas apenas em suportes de cerâmico refratário, dado os dados anteriores, e levadas à estufa para o processo de *debinding*. Este procedimento ocorreu sem problemas, embora alguns defeitos tenham surgido, nomeadamente a presença de bolhas à superfície das peças. Este fenómeno pode dever-se à introdução de ar no *feedstock* aquando da sua preparação, levando à acumulação de bolhas de ar no interior das peças durante a injeção. Por outro lado, pode ter origem numa quantidade excessiva de ligante ou a velocidade de degradação deste ser relativamente alta, fazendo com que os produtos da degradação gerem pressão suficiente para produzir estas bolhas.

Após *debinding*, as peças apresentaram, uma cor bege/acastanhada (Figura 5.12). Esta cor deve-se ao facto de ainda existir algum ligante remanescente nas peças e possivelmente impurezas não degradadas provenientes deste. É também perceptível, nos suportes cerâmicos, manchas provenientes da drenagem do ligante. Apesar de as cargas de sólidos serem todas de valores diferentes, é possível verificar que os *feedstocks* ALx.1 têm uma drenagem do ligante maior do que os *feedstocks* ALx.2.



Figura 5.12 Peças após *debinding* dos *feedstocks* utilizados.

É de notar que se encontraram dois tipos de manchas nos suportes das peças do *feedstock* AL2.2, sendo que se observou um tipo mancha adjacente à peça, mais concentrada e outra mais clara e espalhada pelo cerâmico. Esta segunda (mais clara) não foi criada por este *feedstock* mas sim por um processo de *debinding* anterior em que este suporte cerâmico foi utilizado. Acontece que este outro *debinding* foi utilizado em peças produzidas a partir do ligante formulado utilizado nos *feedstocks* ALx.1, com o mesmo ciclo de temperaturas. Isto permite-nos comparar, visualmente, a “degradabilidade” térmica após dois ciclos de *debinding* iguais, com temperatura máxima de 300°C.

Os defeitos identificados através de inspeção visual das peças, após *debinding*, estão identificados na tabela 5.5. Todos os defeitos registados na caracterização das peças, antes do *debinding*, tais como: bolhas à superfície, impurezas do aço, superfície com rugosidades ou

## Resultados e Discussão

“chupadas”, linhas/anéis de fluxo e saliências, persistiram após o processo de *debinding*. Algumas bolhas de ar, não perceptíveis antes do *debinding*, ao sofrerem expansão térmica durante este processo, criaram, em redor de si, uma superfície convexa e nalguns casos, a bolha colapsou, criando uma pequena cratera.

**Tabela 5.5 Inspeção visual de defeitos nas peças injetadas em cada *feedstock* após *debinding*.**

<i>Feedstock</i>	Defeito					
	A	B	C	D	E	F
AL1.1		X			X	X
AL1.2	X	X	X	X	X	
AL2.1	X	X				
AL2.2	X		X	X		
A	Superfície com rugosidade / “Chupada”					
B	Impurezas					
C	Superfície espelhada					
D	Linhas/Anéis de fluxo					
E	Bolhas					
F	Empeno					

Nesta etapa, todas as peças produzidas a partir do *feedstock* AL1.1, sofreram um empeno no disco e, em algumas, os pinos do ponto de injeção entortaram (Figura 5.13). Este foi o único *feedstock* que sofreu deformação das peças na etapa de *debinding* e isso deve-se principalmente à carga de sólidos, bastante baixa (46% v), deste *feedstock*. De notar que, apesar destas deformações, as peças não sofreram fraturas, o que revela uma boa elasticidade das peças. As manchas cinza relatadas neste *feedstock*, antes de *debinding* (Figura 5.9 cinza), transformaram-se em manchas brancas (Figura 5.12). Quanto às peças produzidas pelo *feedstock* AL1.2 têm um aspeto visual bastante heterogéneo, sendo que a peça com superfície mais escura resultou da injeção deste *feedstock* no molde revestido com nitreto de boro.



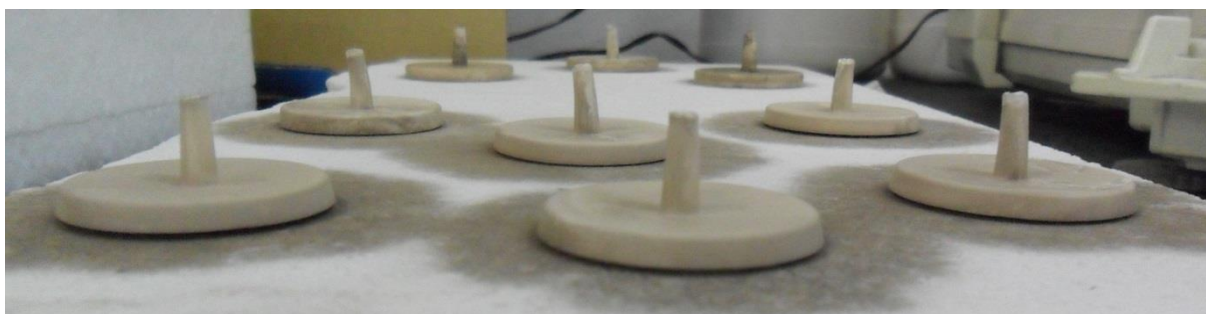


Figura 5.13 Peças e pinos empenados, *feedstock* AL1.1.

As peças produzidas pelos *feedstocks* ALx.2 apresentaram menos mancha de drenagem do ligante, devido à uma maior carga de sólidos do que os *feedstocks* ALx.1. Verifica-se ainda que nos pontos de menor secção, as peças apresentam uma cor mais clara, possivelmente devido a um *debinding* mais eficiente.

Em seguida são apresentados os resultados respeitantes à remoção de ligante (Tabela 5.6).

Tabela 5.6 Remoção média do ligante para cada *feedstock*.

<i>Feedstock</i>	Carga de sólidos	Ligante no <i>feedstock</i>	Remoção média de ligante	
	%v	%m	% média	$\sigma$ %
AL1.1	46	21,0	94,7	2,1
AL1.2	63	12,2	100,1	1,8
AL2.1	55	15,5	97,4	0,3
AL2.2	59	15,3	96,1	0,3

A remoção de ligante foi efetuada quase por completo, sendo este o resultado esperado tendo em conta a temperatura máxima do ciclo de temperaturas do *debinding* (300°C). O *feedstock* AL1.2 obteve, a partir da medição dos seus pesos, um valor de remoção de ligante maior que 100%, no entanto, o seu valor de desvio padrão está consideravelmente baixo.

## 5.6 Sinterização

As peças foram sinterizadas sobre um suporte de cerâmico refratário plano, acompanhadas de anéis de controlo de temperatura do processo (PTCR, do inglês *Process Temperature Control Ring*), para verificar a temperatura máxima de sinterização atingida durante o processo. Estes anéis permitem verificar que a temperatura atingiu entre 1590 e 1595°C na parte de trás e da frente do forno, respetivamente, sendo que esta diferença e o desvio para a temperatura programada (1600°C) é normal.

## Resultados e Discussão

A Figura 5.14 apresenta as imagens de algumas peças sinterizadas. Todas as peças apresentaram pontos escuros na superfície, resultado possível de algum tipo de impureza. Outros defeitos registados anteriormente como cavidades, bolhas e superfícies não uniformes, foram também identificados na Figura 5.15.

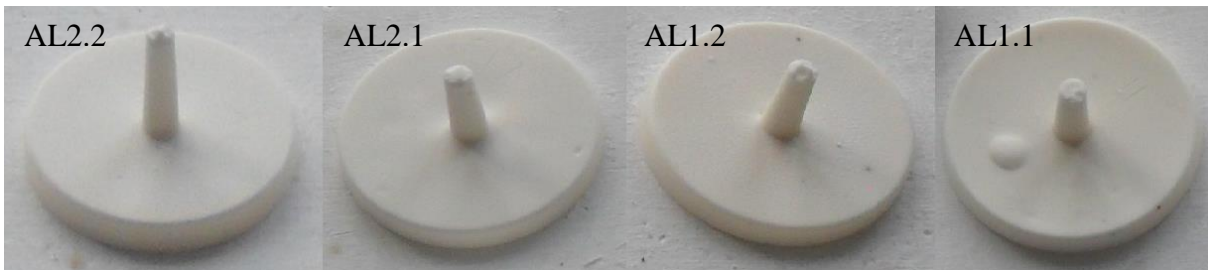


Figura 5.14 Peças sinterizadas, no suporte cerâmico e anéis de controlo de temperatura.

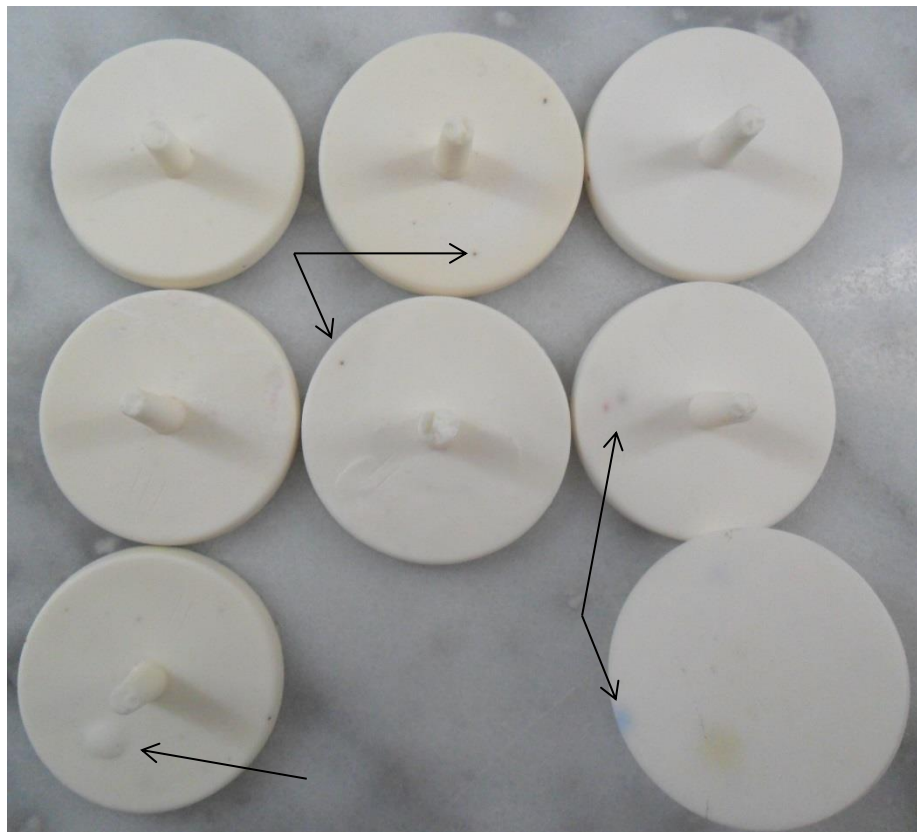


Figura 5.15 Peças sinterizadas com impurezas e defeitos.

Todos os defeitos identificados nos *feedstocks*, antes da sinterização, são também verificados após esta etapa, embora alguns se tenham tornado bastante menos perceptíveis, sendo assim não considerados como defeito na peça final (Tabela 5.7).

Tabela 5.7 Inspeção visual de defeitos nas peças injetadas em cada *feedstock* após sinterização.

<i>Feedstock</i>	Defeito					
	A	B	C	D	E	F
AL1.1	X	X			X	X
AL1.2	X	X		X		
AL2.1	X	X				
AL2.2				X		
A	Superfície com rugosidade / “Chupada”					
B	Impurezas					
C	Superfície espelhada					
D	Linhas/Anéis de fluxo					
E	Bolhas					
F	Empeno					

A Figura 5.16 apresenta os valores do grau de densificação e massa volúmica médios, obtidos das peças escolhidas de cada *feedstock*, após esta etapa de sinterização.

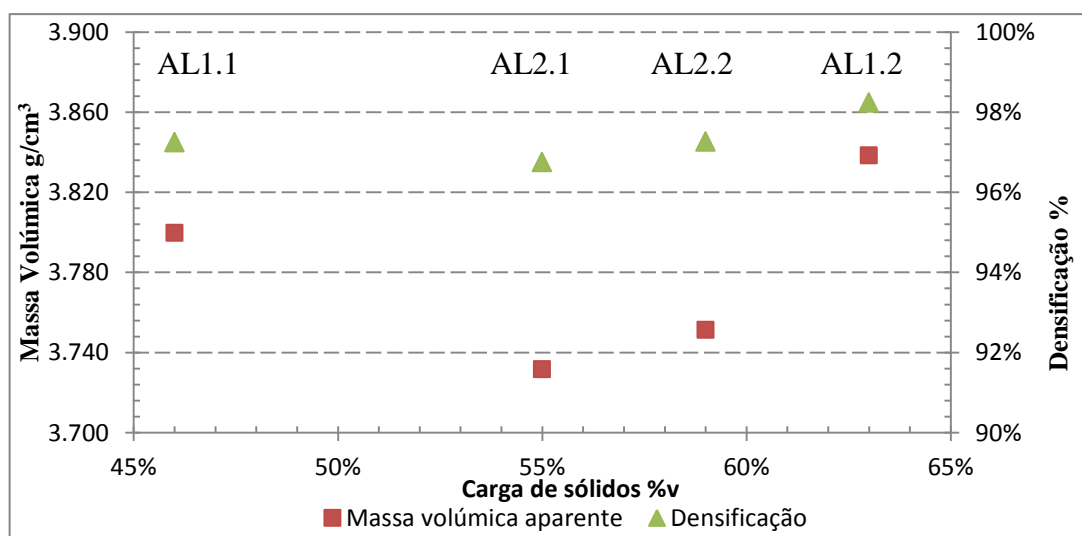


Figura 5.16 Massa volúmica e grau de densificação vs carga de sólidos das peças.

Pela observação do gráfico acima, o grau de densificação atingido em todos os *feedstocks* é superior a 95%, valor mínimo aceitável para a tecnologia PIM, de acordo com a literatura e com a granulometria dos pós. Os pós mais finos, apresentam uma maior área de superfície específica, o que os torna mais reativos e assim obter um maior grau de densificação na etapa de sinterização. É também de notar que, apesar da baixa carga de sólidos presente no *feedstock* AL1.1 (49%v) a densificação obteve também um elevado valor.

## Resultados e Discussão

Por outro lado, a maior carga de sólidos presente nos *feedstocks* AL2.1 e AL2.2, não levou a um maior grau de densificação comparando ao *feedstock* AL1.1. Isto evidencia que uma maior carga de sólidos mas com uma granulometria maior, não melhora o grau de densificação das peças. No entanto, é também visível que, dentro da mesma granulometria, uma maior carga de sólidos leva a um maior grau de densificação, como é observado nos *feedstocks* AL1.1 e AL1.2.

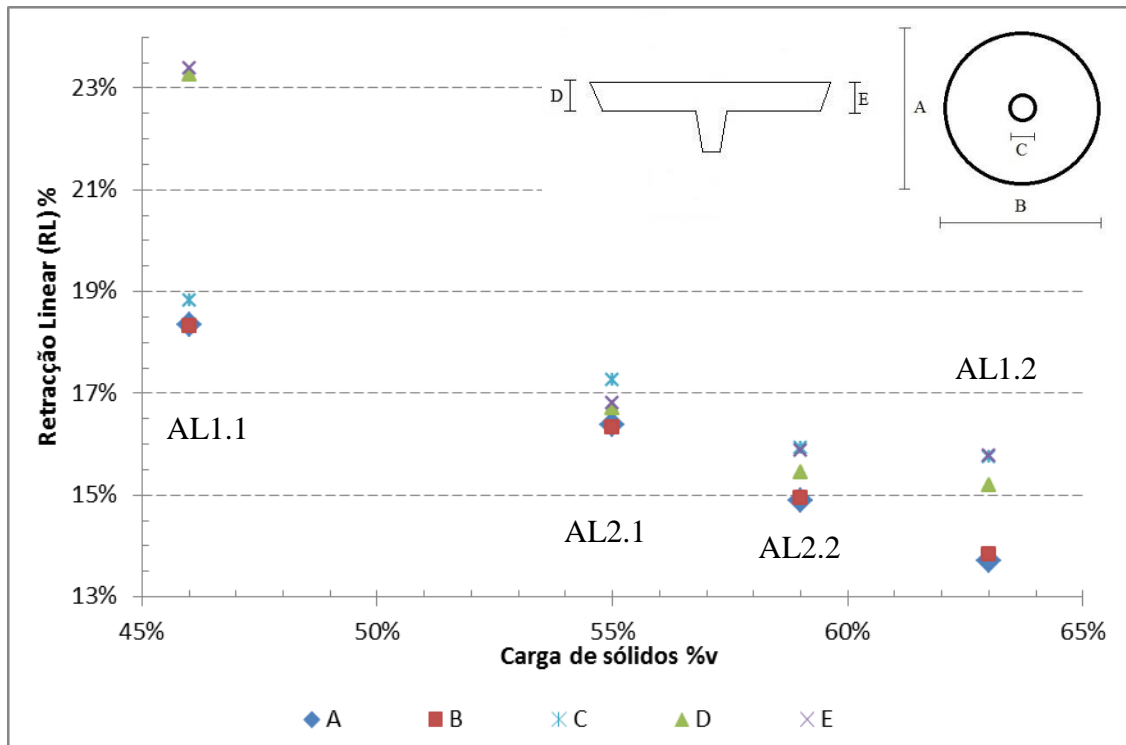


Figura 5.17 Retração linear (em relação às peças em verde) vs carga de sólidos.

Pela análise da Figura 5.17, verifica-se que existe uma relação decrescente da retração linear com a carga de sólidos como era esperado, já que existe menos contração numa peça com maior carga de sólidos. A dimensão mais afetada e com valores mais dispares foi a espessura das peças (D e E), facto apenas observável com alguma relevância nas cargas de sólidos de 46%v e 63%v. Este comportamento deve-se à existência de uma retração fortemente anisotrópica. Quer isto dizer que as partículas do pó de forma mais achatada (observadas por SEM), têm uma tendência para se alinharem no sentido do fluxo de injeção (do centro, C, para as extremidades, D e E) levando a uma retração maior na direção perpendicular ao fluxo, ou seja, ao longo da espessura da peça.

Pode verificar-se que as cargas de sólidos de 55%v e 59%v (AL2.1 e AL2.2), exibiram uma retração linear mais uniforme em todas as dimensões. Assim, para estas cargas de

sólidos, a produção de um molde com vista a produzir uma peça sinterizada com as dimensões desejadas é facilitada. Através dos valores similares de retração linear dos diâmetros dos discos, é possível verificar que a circularidade das peças não sofreu deformação.



## 6 CONCLUSÃO

O processo tecnológico de MPIM tem em vista a produção de peças moldadas, de alta complexidade geométrica, a partir de misturas de pó inorgânico com um ligante orgânico de baixa viscosidade, habitualmente conhecido como *feedstock*. Dois pós de alumina de diferentes granulometrias e dois ligantes à base de cera de parafina foram utilizados tendo em vista o estudo desta dissertação. A escolha da alumina deveu-se principalmente às suas características típicas, dureza e resistência à alta temperatura, de interesse para diversas aplicações na indústria de ferramentas e máquinas.

Este estudo focou-se em vários pontos de avaliação da performance dos *feedstocks*, sendo os ensaios reológicos e os de processamento até à sinterização as suas duas principais partes. Os objetivos gerais foram a avaliação de várias formulações ao longo do processo MPIM e, dessa forma, também validar um método de determinação de carga de sólidos usado previamente para a preparação das misturas injetáveis.

As principais conclusões que se podem retirar deste trabalho serão:

- Os *feedstocks* preparados têm um comportamento pseudoplástico, na gama de velocidades de rotação do *spindle* medidas, adequado para o processo;
- O método da determinação do CPVC a partir do comportamento exponencial da viscosidade em relação à carga de sólidos nem sempre se pode utilizar, pois alguns *feedstocks* não apresentaram esse comportamento;
- O método adotado para a escolha da carga de sólidos de injeção a partir de um *feedstock* com 130 Pa.s de viscosidade obteve bons resultados. Contudo, a mistura de pó de maior granulometria com *Siliplast* apresentou problemas de mistura antes de atingir a viscosidade desejada, o que levou a selecionar outro valor de carga de sólidos sem seguir o método adotado;
- Este trabalho teve como base a experiência anterior bem-sucedida do CTCV com a mistura AL2.1. As restantes três misturas produziram peças sinterizadas com alguns defeitos críticos, nomeadamente deformações/empeno (AL1.1), defeitos de injeção (AL1.2) e marcas de fluxo de injeção (AL2.2), que não são aceitáveis para as aplicações dos produtos de alumina;
- A introdução de ar na mistura, durante a etapa de preparação do *feedstock*, deve ser a todo o custo mitigada, de modo a prevenir defeitos relacionados com o aparecimento de bolhas ou concavidades (devido ao colapso destas) nas etapas seguintes à injeção;

## **Conclusão**

---

- Os resultados apontam para que, embora a metodologia de seleção da carga de sólidos de injeção adotada não tenha sido plenamente validada, se possam fazer ligeiros ajustes neste parâmetro para obter bons resultados;
- Apesar dos defeitos obtidos na etapa de injeção, foi determinado que a temperatura do molde deve encontrar-se numa gama entre os 25 e 30°C.



## 7 INVESTIGAÇÕES FUTURAS

Sugere-se que no prosseguimento deste trabalho possam ser realizadas as seguintes abordagens:

- Verificar o comportamento da viscosidade em relação à taxa de corte usando um reómetro rotacional;
- Verificar, por SEM, se as esferas observadas na alumina AL1 são destruídas após homogeneização com os ligantes;
- Ajustar modelos aos dados recolhidos a partir destes *feedstocks*, de forma a utilizar o valor de carga de sólidos crítica para obter um valor de carga de sólidos 2-5% abaixo, considerada a carga de sólidos ótima;
- Estudar o comportamento do *feedstock* AL1.2, com uma carga de sólidos inferior à utilizada, nas etapas do processo PIM mas principalmente na etapa de injeção;
- Verificar a origem das manchas cinza presentes nas peças produzidas a partir do *feedstock* AL1.1;
- Estudar a utilização de outro aditivo (emulsionante), que tenha capacidade para conferir elevada fluidez aos *feedstocks*;
- Realizar um estudo reológico mais aprofundado aos *feedstocks* produzidos a partir do ligante comercial (AL1.2 e AL2.2), devido às dificuldades sentidas na sua preparação.



## Bibliografia

- [1] German, RM & Bose, A (1997). *Injection Molding of Metals and Ceramics*. MPIF - Metal Powder Industries Federation, New Jersey.
- [2] Jorge, H. (2008). *Compounding and processing of water soluble binder for powder injection moulding*. PhD, Universidade do Minho.
- [3] Reis, S. (2011). *Moldação por Injeção de Pós: Estudo de Formulações Compósitas Pó/Ligante Polimérico*. Tese Mestrado, Universidade de Coimbra.
- [4] B. S. Zlatkov, EG, H. Loibl, O.S.Aleksić, H. Danninger, & C. Gierl, L. S. L. (2008). Recent advances in PIM technology I. *Science of Sintering*, Vol. 40, 79-88.
- [5] Tseng, W.J. (2000). Warping evolution of injection-molded ceramics. *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 102, 14-18.
- [6] German, R. M. (2003). *Powder Injection Molding - Design and Applications: Innovative Material*. Solutions, Inc.
- [7] Mutsuddy, B. C. & Ford, R. G. (1995). *Ceramic Injection Molding* (Chapman & Hall, Cambridge), 1st Ed.
- [8] Schlechtriemen, N., Binder, J. R., Hane, C., Müller, M., Ritzhaupt-Kleissl, H.-J. & Haußelt, J. (2009). Manufacturing of Net-Shape Reaction-Bonded Ceramic Microparts by Low-Pressure Injection Molding. *Advanced Engineering Materials*, Vol. 11, 339-345.
- [9] Novak, S., Dakskobler, A. & Ribitsch, V. (2000). The effect of water on the behaviour of alumina-paraffin suspensions for low-pressure injection moulding (LPIM). *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 20, 2175-2181.
- [10] Novak, S., Olhero, S. M. H., Ferreira, J. M. F., Zupančič, A. (2004). Rheological properties of paraffin suspensions of surface-modified alumina powder for low-pressure injection moulding. *Rheologica Acta*, Vol. 43, 559-566.
- [11] Karatas, C., Sozen, A., Arcaklioglu, E., & Erguney, S. (2007). Experimental and theoretical investigations of mouldability for *feedstocks* used in powder injection moulding. *Modelling and Simulation in Engineering*, Vol. 11.
- [12] Krindges, I., Andreola, R., Perottoni, C. A. & Zorzi, J. E. (2008). Low-Pressure Injection Molding of Ceramic Springs. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, Vol. 5, 243-248.
- [13] Rei, M., Milke, E. C., Gomes, R. M., Schaeffer, L. & Souza, J. P. (2002). Low-pressure injection molding processing of a 316-L stainless steel feedstock. *Materials Letters*, Vol. 52, 360-365.
- [14] Müller, M., Bauer, W. & Ritzhaupt-Kleissl, H. J. (2005). *Low-pressure injection molding of ceramic micro devices using sub-micron and nano scaled powders*. Institut für Materialforschung, 1-4.
- [15] Gonçalves, A. C. (2001). Metallic powder injection molding using low pressure. *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 118, 193-198.
- [16] Tseng, W.J. & Chiang, D. (1998). Influence of molding variables on defect formation and mechanical strength of injection-molded ceramics. *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 84, 229-235.

- [17] Bandyopadhyay, G. & French K. W. (1993). Injection molded ceramics: critical aspects of the binder removal process and component fabrication. *European Ceramic Society*, Vol. 11, 23-34.
- [18] Gorjan, L. Dakskobler, A. & kosmač, T. (2010). Partial wick-debinding of low-pressure powder injection-moulded ceramic parts. *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 30, 3013-3021.
- [19] Zorzi, J. E., Perottoni, C. A. & Da Jornada, J. A. H. (2004). Moldagem por injeção em baixa pressão de peças complexas de cerâmicas avançadas produzidas com pós submicrométricos. *Cerâmica*, Vol. 50, 202-208.
- [20] Durxin, L. I., Xuarrhui, Q. U., Huang, B., Zhong, X. X., Li, S. L. & Li, Y. (2001). *Novel PEG based binder system and its debinding properties for MIM*. Central South University of China, Vol. 11, 90-95.
- [21] Yang, W-W, Yang, K-Y, & Hon, M-H (2002). Effects of PEG molecular weights on rheological behavior of alumina injection molding *feedstocks*. *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 78, 416-424.
- [22] Krauss, V.A., et al. (2007). A model for PEG removal from alumina injection moulded parts by solvent debinding. *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 182, 268-273.
- [23] Krauss, V. A., Oliveira, A. A. M., Klein, A. N., Al-Qureshi, H. A., & Fredel, M. C. (2007). A model for PEG removal from alumina injection moulded parts by solvent debinding. *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 182, 268-273.
- [24] Zorzi, J. E., Perottoni, C. A. & Da Jornada, J. A. H. (2003). A new partially isostatic method for fast debinding of low-pressure injection molded ceramic parts. *Materials Letters*, Vol. 57, 3784-3788.
- [25] German, R.M. (1996). *Sintering Theory and Practice*. USA:John wiley & Sons Inc.
- [26] International Standard Organization (2003), *Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramic) – Determination of density and apparent porosity*, ISO 18754:2003 (International Standard Organization (ISO), Geneva).
- [27] Brookfield. (2005). *More solutions to sticky problems: A guide to getting more from your Brookfield Viscometer*. USA: Brookfield Engineering Labs Inc.
- [28] Barnes, H.A, Hutton, J.F. & Walters, K. (1989). An introduction to rheology. *Rheology Series*, Vol. 3 (Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam).
- [29] Schramm, G. (1994). *A practical approach to rheology and rheometry* (Haake, Karlsruhe), Germany, 1st Ed.
- [30] Castro, A. G., Covas, J. A. & Diogo, A. C. (2001) *Reologia e suas aplicações industriais* (Instituto Piaget Editora), 1ª Ed.
- [31] Loebbecke, B., Knitter, R. & Haußelt, J. (2009). Rheological properties of alumina feedstocks for the low-pressure injection moulding process. *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 29, 1595-1602.
- [32] Janardhana R.J., Ravi, N. & Vijayakumar, M. (2000). A simple model for viscosity of powder injection moulding mixes with binder content above powder critical binder volume concentration. *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 20, 2183-2190.
- [33] Li, Y., Huang, B. & Qu, X. (1999). Viscosity and melt rheology of metal injection moulding *feedstocks*. *Powder Metallurgy*, Vol. 42, 86-90.

- [34] German, R. M. (1994). Homogeneity effects on feedstock viscosity in powder injection molding. *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 77, 283-285.
- [35] Liu, F.-J. & Chou, K.-S. (2000). Determining critical ceramic powder volume concentration from viscosity measurements. *Ceramics International*, Vol. 26, 159-164.
- [36] Mitschka, P. (1982). Simple conversion of *Brookfield* R.V.T readings into viscosity functions. *Rheologica Acta*, Vol. 21, 207-209.
- [37] Zauner, R., et al. (2004). Variability of powder characteristics and their effect on dimensional variability of powder injection moulded components. *Powder Metallurgy*, Vol. 47, 144-149.
- [38] Millán, A. J., Moreno, R. & Nieto, M. I. (2001). Aqueous injection moulding of alumina using agarose. *Materials Letters*, Vol. 47, 324-328.
- [39] Novak, S., Vidovič, K., Sajko, M. & Kosmač, T. (1997). Surface modification of alumina powder for LPIM. *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 17, 217-223.
- [40] Wei, W-CJ, Tsai, S-J, & Hsu, K-C (1998) Effects of mixing sequence on alumina prepared by injection molding. *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 18, 1445-1451.
- [41] Thomas-Vielma, P., Cervera, A., Levenfeld, B. & Várez, A. (2008). Production of alumina parts by powder injection molding with a binder system based on high density polyethylene. *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 28, 763-771.
- [42] Sajko, M., Kosmac, T., Dirscherl, R. & Janssen, R. (1997). Microstructure and mechanical properties of low-pressure injection-moulded reaction-bonded alumina ceramics. *Journal of Materials Science*, Vol. 32, 2647-2654.
- [43] Leverkoehne, M., Coronel-Hernandez, J., Dirscherl, R., Gorlov, I., Janssen, R. & Claussen, N. (2001). Novel Binder System Based on Paraffin-Wax for Low-Pressure Injection Molding of Metall–Ceramic Powder Mixtures. *Advanced Engineering Materials*, Vol. 3, 995-998.
- [44] Oliveira, R. V. B., Pinheiro, E. A., Soldi, V., Pires, A. T. N. & Fredel, M. C. (2004). Moldagem por injeção de pós cerâmicos: Remoção da parafina e do polipropileno utilizados como veículo orgânico. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, Vol. 14, 150-155.



# **ANEXOS**





## ANEXO A.

### Dedução matemática da fração de sólidos da mistura.

Expandindo a definição de fração volúmica ( $v$ ), temos:

$$\left\{ \begin{array}{l} v_k = \frac{V_k}{\sum_i V_i} = \frac{\frac{m_k}{\rho_k}}{\sum_i \frac{m_i}{\rho_i}}, \quad i, k = A, B, C, \dots \\ \rho = \frac{m}{V} \end{array} \right.$$

Multiplicando e dividindo pela massa total da mistura ( $m_M$ ), e rearranjando para obter frações mássicas, temos:

$$\left\{ \begin{array}{l} v_k = \frac{\frac{m_k}{\rho_k} m_M}{\sum_i \frac{m_i}{\rho_i} m_M} = \frac{\frac{m_k}{\rho_k m_M}}{\sum_i \frac{m_i}{\rho_i m_M}} = \frac{\frac{w_k}{\rho_k}}{\sum_i \frac{w_i}{\rho_i}}, \quad i, k = A, B, C, \dots \\ w_k = \frac{m_k}{\sum_i m_i} \end{array} \right.$$

Considerando que A é o pó ( $p$ ) e B o ligante ( $l$ ), temos:

$$\phi = \frac{\frac{w_p}{\rho_p}}{\frac{w_p}{\rho_p} + \frac{w_l}{\rho_l}}$$

Onde  $\phi$  é considerada a fração volúmica de sólidos da mistura, que geralmente é definida por carga de sólidos quando colocada em percentagem.



## ANEXO B1.

Características da alumina *Martoxid MR-70* facultadas pelo fabricante.

# MARTOXID® MR70

### Einsatzbeispiele / Applications

Hochverdichtbares, feinstgemahlenes Aluminiumoxid als reaktive Bindekomponente für geformte und ungeformte Feuerfesterzeugnisse sowie für hochwertige technische Keramiken.

High compressible superground alumina as a reactive binding component for shaped and unshaped refractory products as well as for high performance ceramics.

### Durchschnittsanalyse / Typical analysis

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[%]	= 99.8
Na <sub>2</sub> O total		≤ 0.1
CaO		= 0.02
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		= 0.02
SiO <sub>2</sub>		= 0.08
MgO		= 0.06

α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[%]	≥ 95
----------------------------------	-----	------

Spezifische Oberfläche / Specific Surface Area (BET)	[m <sup>2</sup> /g]	6 - 10
--	---------------------	--------

Schüttdichte / Bulk Density	[kg/m <sup>3</sup> ]	= 900
-----------------------------	----------------------	-------

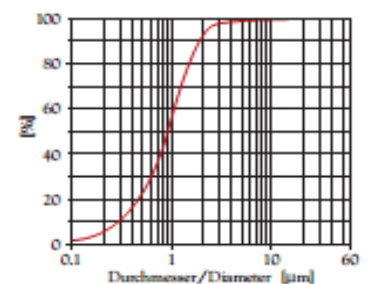
Wasseraufnahme / Water Adsorption	[ml/100 g]	= 20
-----------------------------------	------------	------

Typische Verarbeitungseigenschaften / Typical Processing Features:

Gründichte / Green Density (100 MPa)	[g/cm <sup>3</sup> ]	2.15 - 2.38
Sinterdichte / Fired Density (1600°C, 2h)	[g/cm <sup>3</sup> ]	3.74 - 3.95

Korngrößenverteilung / Particle Size Distribution (Cilas 1064)

d <sub>10</sub>	0.1 - 0.4 [µm]
d <sub>50</sub>	0.5 - 0.8 [µm]
d <sub>90</sub>	1.5 - 3 [µm]



Stand/Issue:  
07.09 D

Die oben genannten Werte sind nur als Richtwerte zu verstehen und nicht etwa als zugesicherte Eigenschaften.  
The above mentioned values should be taken only as indications and not as guaranteed properties.

**ANEXO B2.**

Características da alumina *Martoxid KMS-96/BO* facultadas pelo fabricante.

MARTOXID® KMS-96/BO

ALBEMARLE®

**Einsatzbeispiele / Applications**

Keramische Masse für den Einsatz im Extrusions- oder Spritzgußverfahren für die Produktion von Zündelektroden, techn. Keramik und Elektrokeramik.

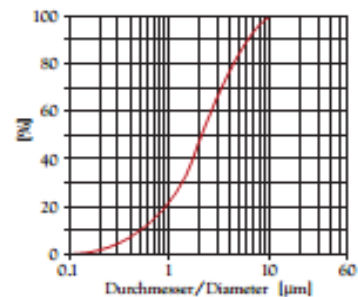
Ceramic feedstock used in extrusion and injection moulding processes for the production of ignition electrodes, technical and electrical ceramic parts.

**Durchschnittswerte / Typical values**

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[%]	= 96
Na <sub>2</sub> O total		= 0.02
MgO		= 0.5
CaO		= 1.2
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		= 0.04
SiO <sub>2</sub>		= 1.9
Feuchte / Moisture	[%]	≤ 0.1
Schüttdichte / Bulk Density	[kg/m <sup>3</sup> ]	= 950
Mittlerer Granulatdurchmesser / Average Granule Size	[µm]	= 30
Typische Verarbeitungseigenschaften / Typical Processing Features:		
Pressdichte / Green Density (100 MPa)	[g/cm <sup>3</sup> ]	= 2.3
Sinterdichte / Fired Density (1600°C, 2h)	[g/cm <sup>3</sup> ]	= 3.8

**Korngrößenverteilung / Particle Size Distribution (Cilas 1064)**

d <sub>10</sub>	0.3-0.7 [µm]
d <sub>50</sub>	1.8-2.2 [µm]
d <sub>90</sub>	5.5-7.5 [µm]




Stand/Issue:  
07.09 D

Die oben genannten Werte sind nur als Richtwerte zu verstehen und nicht etwa als zugesicherte Eigenschaften.  
The above mentioned values should be taken only as indications and not as guaranteed properties.


## ANEXO C.

Características do ligante *Siliplast LP65* facultadas pelo fabricante.



### SILIPLAST LP 65

**Thermoplastic injection moulding binder**



**Chemical basis:**  
Paraffin, contains emulsifiers

**Characteristics:**

Appearance:	white pellets
Solubility:	water-insoluble
Density (20 °C):	approx. 0.9 g/cm <sup>3</sup>
Melting point:	approx. 50 °C
Residue on ignition:	0.1 % maximum

**Shelf-life / Packaging:**  
12 months if stored under proper and dry conditions  
drums of 16 kg

**Application:**  
SILIPLAST LP 65 is a ready-to-use medium for the preparation of oxide ceramic and nonoxide ceramic bodies by the hot moulding process (low-pressure injection moulding).

In many cases, the use of SILIPLAST LP 65 achieves a higher pigment absorption than with SILIPLAST LP 13.

SILIPLAST LP 65 is especially suitable for the hot moulding of filigrained geometries.

Debinding is carried out purely thermally and during the heating up process SILIPLAST LP 65 shows an even burn out behaviour over a wide temperature interval.


The application quantity depends on the body composition as well as on the particle size distribution. For aluminium oxide bodies it would be for example about 12 % by weight.

**Note:** Recommended storage temperature is approx. 20 °C.

The above results have been obtained from trials in our laboratory and plant. In the light of changing conditions they can serve only as a guide and are therefore offered without obligation. We ask you to observe the possible rights of third parties.


Issued: 17. December 2012

Page: 1 / 1



**ZSCHIMMER & SCHWARZ**  
GmbH & Co. KG  
CHEMISCHE FABRIKEN

Max-Schwarz-Straße 3-5  
56112 LAHNSTEIN/GERMANY  
Fon +49 (0) 2621/12 485  
Fax +49 (0) 2621/12 403  
[www.zschimmer-schwarz.com](http://www.zschimmer-schwarz.com)





## ANEXO D.

### Análise STA do ligante comercial e dos componentes puros utilizados.

Nas seguintes Figuras D.1 e D.2 estão apresentadas as análises de DSC e TG, respetivamente, bem como os principais pontos de interesse (pontos de fusão e de degradação).

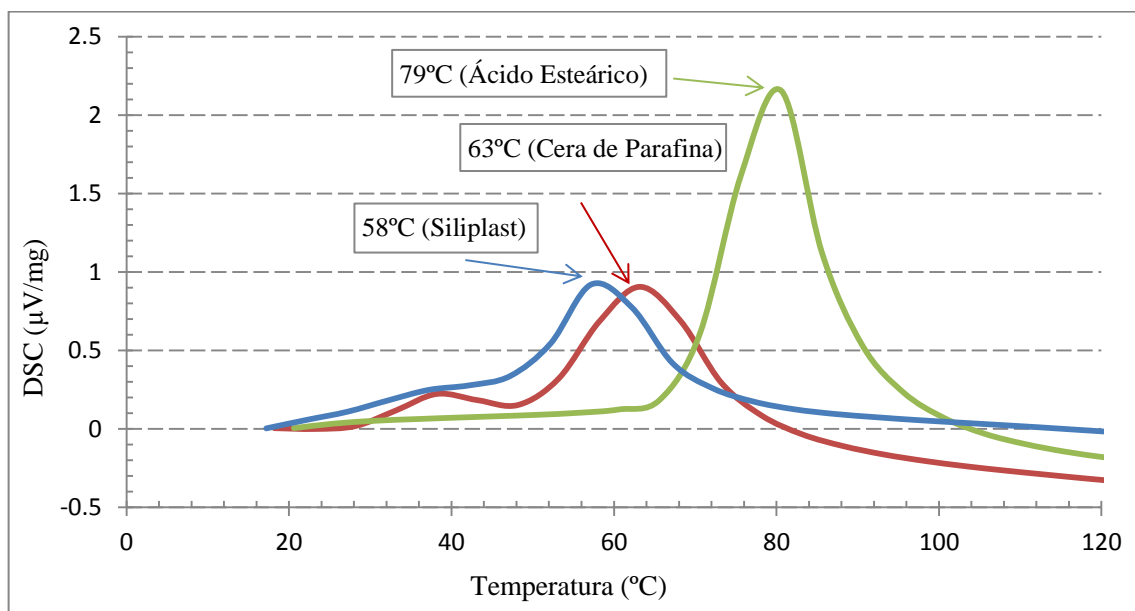


Figura D1 Curvas de DSC do *Siliplast* e dos componentes puros (Cera de Parafina e Ácido Esteárico).

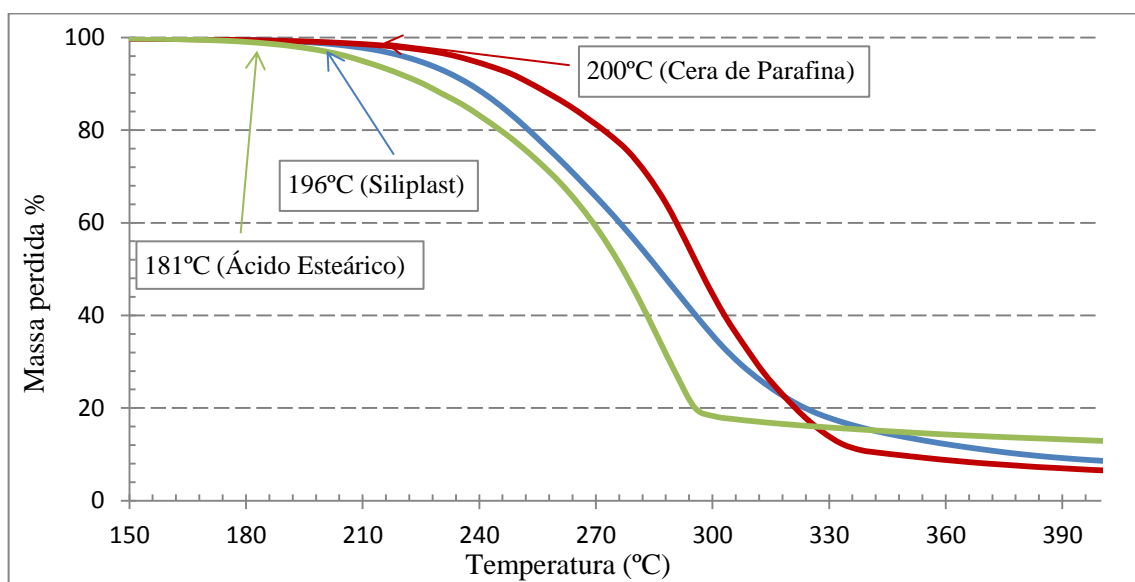


Figura D2 Curvas de TG do *Siliplast* e dos componentes puros (Cera de Parafina e Ácido Esteárico).

Como podemos verificar pela Figura D2, a maior parte da massa dos ligantes é removida até aos 350  $^{\circ}\text{C}$  e os seus pontos de degradação estão entre os 180 e 200  $^{\circ}\text{C}$ .