

# Moldagem por injeção em baixa pressão de peças complexas de cerâmicas avançadas produzidas com pós submicrométricos

## *(Low-pressure injection molding of complex parts of advanced ceramic produced with fine powder)*

J. E. Zorzi<sup>1,2</sup>, C. A. Perottoni<sup>2,4</sup>, J. A. H. da Jornada<sup>3,4</sup>

<sup>1</sup>CCET/DENQ, Universidade de Caxias do Sul,  
R. Francisco Getúlio Vargas, 1130, Cidade Universitária  
Caxias do Sul, RS 95070-560  
jezorzi@ucs.br

<sup>2</sup>CCET/DEFQ, Universidade de Caxias do Sul,  
R. Francisco Getúlio Vargas, 1130, Cidade Universitária  
Caxias do Sul, RS 95070-560

<sup>3</sup>Inmetro - Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial, Campus de Xerém,  
Rodovia Washington Luiz, km 120,5, BR 040  
Duque de Caxias, RJ

<sup>4</sup>Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul  
Porto Alegre, RS 91501-970

### Resumo

A moldagem por injeção em baixa pressão (MIBP) tem constituído, nos últimos anos, uma excelente alternativa para a produção de pequenos lotes de peças cerâmicas diversificadas e com formas complexas. Esta técnica de conformação é relativamente simples e barata, mas apresenta diversos problemas na etapa de extração dos ligantes, principalmente quando o pó cerâmico é muito fino e as peças possuem grande seção transversal. Neste trabalho é descrita uma metodologia específica para a produção de peças cerâmicas por moldagem por injeção a baixa pressão de alumina submicrométrica (0,4 µm), incluindo a formulação da mistura para injeção, bem como detalhes do processo de extração dos ligantes orgânicos utilizados na moldagem. Para o desenvolvimento deste processo fez-se necessário (i) entender melhor o processo de MIBP, (ii) desenvolver a formulação da mistura de pó cerâmico e aditivos orgânicos, (iii) confeccionar moldes adequados para a injeção a baixas pressões e (iv) otimizar os parâmetros de injeção. A metodologia desenvolvida neste trabalho, possibilita a confecção de peças cerâmicas complexas, com seção transversal relativamente grande, permitindo uma produção robusta de pequenos lotes de peças cerâmicas diversificadas com ótima qualidade e excelente reprodutibilidade.

**Palavras-chave:** moldagem por injeção a baixa pressão, alumina submicrométrica, cerâmica avançada.

### Abstract

In the past years, low-pressure injection molding (LPIM) has been a good alternative for the production of small batches of diversified complex shapes ceramic parts. This molding technique is relatively simple and cheap, but presents several problems related to debinding, especially for fine ceramic particle, and large cross-section ceramic pieces. In this work, we present a methodology for the production of ceramic parts based on the LPIM of submicrometer-sized alumina powder (0.4 µm). The binder formulation is described, as well as the details of the debinding stage. For the development of this process it was necessary (i) to achieve a better understanding of the LPIM process, (ii) develop the binder formulation and to find the better proportion for the binder plus ceramic powder mixture, (iii) to prepare molds suitable for LPIM and (iv) to optimize the injection parameters. The procedure here reported makes it possible to produce complex shape ceramic parts, with relatively large cross-section, allowing the robust production of small batches of diversified ceramic parts, with high quality and excellent reproducibility.

**Keywords:** low pressure injection molding, submicrometer-sized alumina, advanced ceramic.

## INTRODUÇÃO

Um importante problema tecnológico atual consiste na produção de peças cerâmicas com geometrias complexas e

tolerâncias dimensionais estreitas. A dificuldade e o custo da usinagem de peças cerâmicas já sinterizadas é muito grande, principalmente devido à elevada dureza destes materiais. Por isso, há um grande interesse no sentido de melhorar os

processos de conformação “a verde” existentes ou criar novos processos que permitam a obtenção de peças cada vez mais próximas do formato final desejado (*near net shape*).

Apesar de existirem vários métodos de conformação de peças cerâmicas com formas complexas, até bem pouco tempo estes métodos se restringiam a processos lentos e de baixo rendimento. Um processo muito utilizado na produção de peças cerâmicas em grande escala é a moldagem por injeção (MI) convencional, ou moldagem por injeção em alta pressão. Este processo é similar ao utilizado na injeção de termoplásticos e permite a produção de peças complexas de muito boa qualidade, em grande quantidade e com excelente reprodutibilidade. O processo de MI em alta pressão envolve várias etapas, sendo necessário misturar os materiais ligantes e o pó cerâmico em separado, além de granular e peletizar os mesmos antes da sua introdução na injetora. A mistura para MI em alta pressão geralmente utiliza um polímero como ligante principal ou primário (isto é, o ligante em maior quantidade em uma mistura de vários componentes). Por conseguinte, a mistura de ligantes para MI geralmente apresenta elevada viscosidade, o que requer alta pressão na injeção. Como a mistura de material cerâmico e polímeros é muito abrasiva, a injetora e os moldes devem ser resistentes não só à elevada pressão de injeção, mas também ao desgaste, o que encarece ainda mais o processo. Deste modo, geralmente se faz necessária a produção de milhares de peças para que a MI em alta pressão se torne economicamente viável.

Uma alternativa para a produção de peças complexas a um custo menor é o processo de moldagem por injeção em baixa pressão (MIBP). Neste processo, a mistura pode ser feita na própria injetora (ver Fig.1), a temperatura e a pressão de injeção são consideravelmente menores (0,2 a 0,6 MPa) e os moldes podem apresentar baixa resistência mecânica, sendo portanto bem mais baratos [10, 16]. De acordo com Lenk [1, 2], este tipo de moldagem foi originalmente proposta por Griboski há cerca de 50 anos. A MIBP utiliza como ligante principal ceras com baixo ponto de fusão, o que torna o processo mais viável economicamente, pois a mistura fundida tem maior fluidez, diminuindo os custos de equipamento, moldes e produção. Esta operação em baixas pressões e baixas temperaturas, além de aumentar a vida útil do molde, é menos prejudicial à própria injetora. Os moldes podem ser de material termoplástico, latão, alumínio ou Zamak, entre outros. Pode-se também reciclar facilmente as sobras do processo e a produção típica varia de 100 a 10000 peças por lote [2-7]. No entanto, a moldagem em baixa pressão apresenta importantes problemas na extração dos ligantes, pois nesta etapa, a maior fluidez da mistura para injeção pode provocar o aparecimento de distorções e rachaduras nas peças, principalmente se o pó é submicrométrico e as peças são espessas. Por esta razão, o processo de MIBP não tem sido recomendado para a produção de peças cerâmicas com tamanho de partícula inferior a 1  $\mu\text{m}$  [12].

Com efeito, até o presente trabalho não havia sido encontrado na literatura nenhuma referência de MIBP com pós cerâmicos tão finos (0,4  $\mu\text{m}$ ) em peças com seção transversal acima de 10 mm. A utilização de pó cerâmico submicrométrico possibilita a obtenção de peças sinterizadas de baixa porosidade, com

tamanho de grão pequeno, que influencia na melhoria das propriedades mecânicas. Assim, uma vez resolvidos os graves problemas encontrados na extração dos ligantes de peças injetadas a baixa pressão, o baixo custo deste processo o torna uma excelente alternativa para a produção de peças cerâmicas em indústrias de pequeno e médio porte.

Para tanto, faz-se necessário entender melhor o processo de MIBP, desenvolver uma formulação cerâmica/aditivos orgânicos e moldes adequados para injeção em baixas pressões, além da otimização dos parâmetros de injeção e extração de ligantes, de modo a tornar todo o processo robusto e confiável. Apesar do extensivo e crescente número de formulações, a moldagem por injeção de cerâmicas ainda é mais uma arte que uma ciência [7]. Ainda há lacunas em nosso conhecimento acerca da compatibilidade dos componentes da mistura de ligantes, da química interfacial e da estabilidade do sistema pó/ligante em altas temperaturas.

Neste artigo, apresentamos uma formulação para a moldagem por injeção a baixa pressão de pós cerâmicos que utiliza somente ceras com baixo peso molecular em sua mistura, com o objetivo de servir de apoio à fabricação de peças de cerâmicas avançadas. Com esta formulação, foram produzidas peças complexas, de grande seção transversal, com pó submicrométrico. Também apresentamos detalhes do processo de injeção, da extração dos ligantes e da sinterização destas peças. A qualidade das peças sinterizadas obtidas por MIBP foi analisada por medidas de densidade e em testes sob condições reais de uso.

A formulação e os procedimentos aqui apresentados foram o resultado, por um lado, de experimentos práticos, e por outro, de um criterioso estudo científico [5, 6, 17, 19]. Este trabalho exemplifica como a solução de um problema tecnológico pode se beneficiar de um cuidadoso estudo científico. Em particular, o problema da produção de peças de cerâmica com formas complexas, com alumina submicrométrica e seção transversal larga, só foi resolvido a contento após um minucioso estudo dos defeitos oriundos da degradação oxidativa dos ligantes orgânicos em alta temperatura, cuja otimização se revelou crucial para a obtenção de peças cerâmicas de boa qualidade [5, 6, 17-19].

No que segue, será descrito o procedimento desenvolvido para a produção de peças cerâmicas, incluindo a descrição do veículo orgânico (VO) desenvolvido neste trabalho para a injeção de peças cerâmicas em baixas pressões, a preparação da mistura e injeção das peças, a extração dos ligantes utilizados na moldagem e detalhes do processo de sinterização. Finalmente, serão apresentados alguns resultados obtidos com a aplicação do procedimento aqui descrito.

#### *Veículo orgânico*

Embora o veículo orgânico não seja um componente final da peça, ele é em grande parte responsável pelo sucesso do processo de produção de peças cerâmicas. A composição típica para MI, consiste de um ligante majoritário ou principal, um plastificante e um agente ativador de superfície [15]. No entanto, a composição do VO não é restrita a estes componentes

e cada componente pode ter diferentes papéis. Exemplos de ligantes usados no VO e citados na literatura incluem termoplásticos, termofixos, ceras, compostos orgânicos solúveis em água, entre outros. Na MI em alta pressão, os polímeros que são normalmente utilizados como ligantes principais são capazes de conferir rigidez à peça moldada, especialmente durante a extração dos ligantes [7, 10, 12]. Por outro lado, o maior peso molecular dos polímeros dificulta sua remoção de peças espessas, especialmente aquelas feitas com pó submicrométrico, o que torna o processo de extração extremamente lento.

Já na moldagem por injeção em baixa pressão, o ligante principal é uma cera. Diferentemente de um polímero, que é a simples repetição de uma unidade (monômero), algumas ceras são formadas por alcanos e ésteres de cadeia curta. Os polímeros com alto peso molecular têm cadeias longas, cuja orientação preferencial pode afetar consideravelmente as propriedades reológicas do ligante. Por sua vez, as ceras, que possuem cadeias mais curtas, conferem maior isotropia à mistura ligante. As ceras são ligantes ideais para a MI, devido ao seu pequeno peso molecular, à sua característica termoplástica e baixa viscosidade do material fundido, permitindo assim a injeção em baixas pressões [12].

A combinação de diferentes compostos orgânicos na formulação do VO proporciona a este propriedades reológicas adequadas ao processo de injeção a baixa pressão e distribui a perda de massa, durante a extração, sobre um intervalo mais amplo de temperatura.

A parafina é comumente utilizada como ligante principal em MIBP devido ao seu baixo peso molecular e alta fluidez em temperaturas moderadas [2, 8]. Outras ceras que podem ser adicionadas à mistura são a cera de polietileno, a cera de carnaúba, a cera de abelha, etc. A cera de carnaúba é uma cera vegetal dura e quebradiça que atua como ligante e também como lubrificante interno [8-9]. Uma composição típica para MIBP consiste na mistura de um pó cerâmico (alumina), com um VO. O ligante principal do VO (baseado em parafina) representa 75% em peso do ligante [5, 6]. Outros componentes adicionados foram a cera de carnaúba (10% em peso do ligante), a cera de polietileno (10% em peso do ligante) e os ácidos oleico e esteárico (5% em peso do ligante). A opção de utilizar na mistura somente materiais com baixo peso molecular não é comum na literatura de MIBP, uma vez que o recomendado é uma mistura que tenha ao menos uma pequena proporção de polímero. Como o pó de alumina usado neste trabalho é muito fino ( $0,4 \mu\text{m}$ ) e algumas das peças têm seção transversal muito larga, a presença de polímeros na peça injetada dificultaria ainda mais a etapa de extração de ligantes, que normalmente já é complicada.

#### Preparação da mistura e injeção

A injetora utilizada para MIBP foi uma Peltzman MIGL-33. Um esquema deste equipamento pode ser visto na Fig. 1. Ele consiste de um tanque, que se conecta com um tubo direcionado para uma matriz, ambos com sistema de controle de temperatura independente. A bateadeira planetária usada na mistura do pó cerâmico com os ligantes se localiza dentro do tanque, o qual é conectado a uma bomba de vácuo para deaeração durante a preparação da mistura. O molde é fixado

na abertura do tubo de saída (também aquecido) e a moldagem ocorre com a injeção de ar comprimido sobre a mistura do tanque. O uso de ligantes baseados em ceras com baixo ponto de fusão e pequena viscosidade possibilita o emprego de baixas pressões (da ordem de centenas de kPa) para a injeção.

O comportamento reológico da mistura no tanque é muito dependente do tamanho e forma das partículas do pó cerâmico.

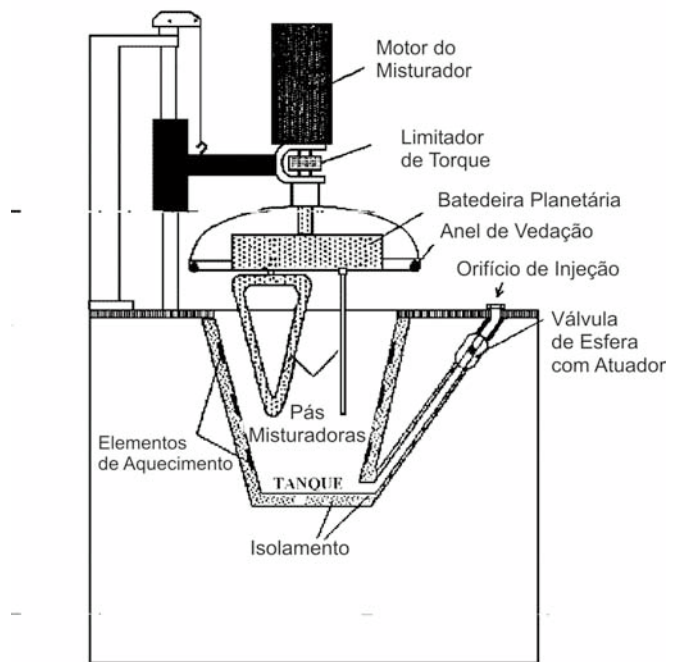


Figura 1: Representação esquemática da injetora de baixa pressão utilizada neste trabalho [5].

[Figure 1: Schematic representation of the low-pressure injection molding machine used in this work [5].]

A recomendação do fabricante deste tipo de equipamento é que o tamanho médio das partículas de pó cerâmico a ser injetado deva ser maior que  $1 \mu\text{m}$ , pois abaixo deste tamanho de partícula a reologia da mistura é alterada significativamente. Pós finos, no entanto, permitem a obtenção, ao final do processo, de peças cerâmicas com densidade elevada, com tempos de sinterização relativamente curtos, em temperaturas menores e, conseqüentemente, com menor crescimento de grão e excelentes propriedades mecânicas.

O pó cerâmico utilizado neste trabalho foi a alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) A-1000SG (99,9%) com área superficial de  $9 \text{ m}^2/\text{g}$  da Alcoa, com diâmetro médio de partícula em torno de  $0,4 \mu\text{m}$ .

No equipamento utilizado neste trabalho, ligantes orgânicos e auxiliares de processo que fazem parte do VO são aquecidos primeiramente no tanque da injetora e, após sua fusão, é acrescentado o pó cerâmico (previamente desumidificado) aos poucos, sempre com agitação [5].

O estágio mais importante na preparação de uma mistura é a dispersão do pó cerâmico no ligante e a estabilização das partículas para prevenir a floculação. Vários aditivos podem ser usados como agentes dispersantes em misturas que contenham polímeros ou ceras e pó cerâmico, principalmente

ácidos graxos (carboxílicos) saturados e insaturados. Para proporcionar a adsorção química das moléculas na superfície das partículas, os dispersantes devem possuir um grupo funcional adaptado às características do pó cerâmico que será utilizado. Como resultado da adsorção química dos ácidos carboxílicos na superfície da alumina, a viscosidade da mistura é reduzida em um fator de vinte, minimizando a segregação do ligante e do pó durante a moldagem e facilitando sua extração [15]. Para óxidos cerâmicos como a alumina, a afinidade de adsorção à superfície do pó, é fortemente dependente do tipo de ácido adicionado à mistura. Estes dispersantes (por ex. ácido esteárico e ácido oleico) reagem com a superfície dos óxidos cerâmicos (mais especificamente com os grupos OH presentes na superfície das partículas do pó cerâmico) melhorando a molhabilidade entre o pó e os ligantes da mistura [5-7].

A mistura para a injeção foi preparada diretamente na injetora e consistiu de 86% em peso de alumina e 14% em peso de ligantes (~45% em volume). Estes componentes foram misturados por 30 horas a 90 °C, antes da injeção. Após, a mistura foi injetada em matrizes metálicas, como a mostrada na Fig. 2, a 400 kPa. A matriz deve ser lubrificada, refrigerada e a injeção ocorre por um tempo que pode variar de uns poucos segundos até quase 1 minuto,

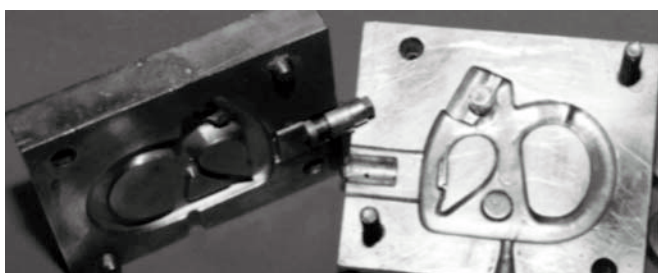


Figura 2: Matriz metálica usada na injeção a baixa pressão.  
[Figure 2: Metallic mold used for low-pressure injection molding.]

dependendo do tamanho e espessura da peça.

#### *Extração dos ligantes*

O VO deve ser removido da peça moldada antes da sua densificação final na sinterização. O sistema ligante é constituído de vários ingredientes orgânicos, cada qual com diferente viscosidade, quando fundidos e com distintas características na decomposição [7]. Assim, a extração dos ligantes é uma das etapas mais críticas da MI [13].

Uma das razões para se adicionar diferentes componentes no VO, além de melhorar a fluidez na injeção, é facilitar a extração dos ligantes após a injeção. A extração dos ligantes geralmente é realizada a quente e este processo, que pode durar semanas, pode ser extremamente complexo no que se refere à programação da temperatura e a escolha do ambiente a que a amostra é submetida [13]. O primeiro material a ser removido (com menor ponto de fusão) abre “canais” por toda a peça, canais estes que serão utilizados pelos outros ligantes (ou pelos resíduos da decomposição destes) durante a sua remoção à medida em que a temperatura aumenta. O pó cerâmico também desempenha um papel importante na extração dos ligantes, podendo catalisar

a decomposição ou reagir diretamente com os ligantes [5]. Durante a degradação, que pode ser térmica e/ou oxidativa, alguns dos ingredientes podem fundir, alguns começam a volatilizar e outros permanecem muito viscosos. Todos estes processos ocorrem simultaneamente [13, 14]. As dificuldades encontradas durante este estágio se tornam ainda maiores com o aumento na espessura das peças e com a diminuição do tamanho de partícula do pó cerâmico utilizado [5, 6].

Dos vários métodos de extração apresentados da literatura [12], o que se mostrou mais adequado para MIBP é o que utiliza aquecimento em leito de pó, no qual se realiza a extração dos ligantes auxiliada pela capilaridade do leito (*wick*). Este tipo de extração por leito de pó apresenta várias vantagens. Ele proporciona suporte adicional às peças, diminuindo as distorções, garante uma melhor uniformidade térmica, reduz o gradiente de pressão parcial de gás na superfície da peça e possibilita uma absorção homogênea do ligante removido da peça. O leito de pó também pode reduzir o tempo de extração do VO em até um fator de cinco [12].

O processo de fluxo capilar em leito de pó (*wicking*) segue a seguinte seqüência: em temperaturas relativamente baixas, os ligantes com baixo ponto de fusão amolecem, fundem e começam a fluir para fora do compacto. Neste estágio, a remoção do ligante é conduzida por forças capilares provocadas pela presença do leito de pó. Ele drena o ligante líquido e contribui para a formação de poros interconectados por canais dentro do compacto. A extração prossegue e o ligante começa a decompor e vaporizar. Por causa do pequeno diâmetro dos poros e dos canais criados, a taxa de difusão do gás decomposto é muito lenta. Para evitar bolhas e rachaduras que podem facilmente se desenvolver se a taxa de difusão é mais lenta que a taxa de formação do gás, o tempo de extração em baixas temperaturas deve ser razoavelmente longo antes que a temperatura possa ser elevada até um patamar em que a taxa de decomposição dos ligantes é mais rápida. À medida que o processo prossegue, estes canais finos se alargam e permitem que os produtos difundam mais eficientemente através da peça até a superfície. Muito embora não haja posteriormente um grande aumento no tamanho médio dos poros, o seu número aumenta significativamente conforme o processo tem prosseguimento. Com o aumento da temperatura, os ligantes começam a ficar menos viscosos e são forçados para a superfície pela pressão interna de gás, aumentando a taxa de remoção. Esta extração continua em altas temperaturas até restar apenas um resíduo de ligante entre as partículas, que será posteriormente removido na pré-sinterização [8].

Normalmente, na extração dos ligantes em leito de pó, as peças são imersas em um leito constituído por um pó mais fino que o pó da peça. Como o pó utilizado neste trabalho é muito fino, existe a dificuldade de se encontrar no mercado pós inertes ainda mais finos, em grande quantidade e a baixo custo [7, 12]. No entanto, é possível remover eficientemente o ligante da peça cerâmica utilizando no leito o mesmo pó com o qual foi confeccionada a peça, tal como discutido na literatura e verificado neste trabalho [5, 11].

A programação de temperatura *versus* tempo para os fornos usados para a remoção dos ligantes foi otimizada neste trabalho,



visando impedir que as peças sofram colapso ou ruptura durante o processo de extração dos ligantes. A degradação dos ligantes em altas temperaturas, particularmente em condições oxidativas, leva à formação de uma película escura e dura na superfície das peças cerâmicas. A formação desta película dura constitui um problema, uma vez que dificulta a remoção dos ligantes e impede a obtenção de peças cerâmicas espessas livres de defeitos. O entendimento do mecanismo responsável pelo aparecimento desta película e a otimização de uma rampa de aquecimento que impedisse a sua formação foi fundamental para a obtenção de peças de boa qualidade [6].

As peças com seção transversal estreita (sapatas-tensoras e guia-fios), injetadas com alumina A1000SG, tiveram seus ligantes removidos por aquecimento ao ar, em um recipiente contendo um leito de alumina A-1000SG, em que as peças ficam totalmente encobertas pelo pó. A queima procede neste ambiente até a temperatura de 250 °C (Fig. 3). As peças espessas também tiveram seus ligantes removidos por este processo, mas com outra rampa de aquecimento, muito mais lenta (Fig. 3). A definição das rampas de aquecimento baseou-se, em princípio, na análise da literatura e foram a seguir otimizadas neste trabalho, uma vez que não se produzem comercialmente peças espessas com pó cerâmico tão fino.

Assim que os ligantes orgânicos são extraídos, as peças são pré-sinterizadas, ao ar, até uma temperatura de 1000 °C. Após este tratamento, as peças podem receber acabamento, por lixamento, caso seja necessário eliminar algum defeito superficial existente e melhorar o acabamento superficial.

A seguir todas as peças são sinterizadas ao ar, sobre superfície refratária recoberta com uma fina camada de pó de alumina A-1 (da Alcoa), com rampa de aquecimento de 1 °C/min até 1600 °C. A sinterização se dá, a esta temperatura, por mais duas horas. Se necessário, após a sinterização, as peças podem ser polidas com pasta diamantada para melhorar o acabamento e diminuir o atrito superficial.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A mistura de 86% de alumina e 14% de ligantes (em peso) revelou-se adequada para a injeção e os ácidos carboxílicos adicionados ao VO melhoraram significativamente a molhabilidade e a fluidez da mistura. Estes aditivos são mencionados na literatura, mas não nesta combinação específica e nem nestas proporções. Esta formulação, baseada somente em ceras e ácidos, com baixa viscosidade, foi desenvolvida e otimizada durante este trabalho.

A temperatura de 90 °C para a injeção das peças cerâmicas, foi definida através de análise térmica de varredura diferencial (DSC). A análise DSC da mistura de ligantes revelou que o ponto de fusão da parafina empregada neste trabalho situa-se em torno de 50 °C. A cera de carnaúba funde em torno de 85 °C e a cera de polietileno funde um pouco abaixo de 100 °C. Os outros constituintes da mistura também fundem abaixo de 100 °C, de modo que a escolha da temperatura de 90 °C para a injeção das peças cerâmicas se mostrou adequada.

A escolha adequada dos ligantes influencia de maneira complexa a qualidade das peças após a sinterização,

principalmente aquelas de grande seção transversal. Para citar apenas um exemplo disto, a simples troca de cera de polietileno por parafina microcristalina resultou em um aumento significativo do número de peças quebradas após a sinterização, apesar do ponto de fusão e da cadeia carbônica em ambas as ceras serem muito parecidos. Ao trocarmos a cera de polietileno por outra cera, com ponto de fusão um pouco maior, o resultado foi muito mais expressivo. É interessante ressaltar que a cera de polietileno representa apenas cerca de 1,4% em massa na composição do ligante, o que por sua vez representa cerca de 14% da massa total do corpo a verde.

A definição das rampas de aquecimento para a extração dos ligantes das peças injetadas baseou-se, em princípio, na análise da literatura acerca da extração de ligantes poliméricos. As rampas de aquecimento tiveram de ser adaptadas para este trabalho. Na extração dos ligantes foi empregada uma rampa lenta até 170 °C, como pode ser visto na Fig. 3. Nesta etapa, quanto mais espessa é a peça, maior deve ser a duração do patamar nesta temperatura. Este patamar possibilita a extração da maior parte do ligante a uma temperatura inferior àquela em que se forma a película dura e escura, antes mencionada, resultante da reação dos materiais orgânicos com o oxigênio da atmosfera [5]. Esta película dura não representa um problema em peças finas, ao contrário, até facilita o manuseio das peças tornando-as menos frágeis. Mas em peças espessas, esta casca é indesejável, retendo parte do ligante no interior da peça e provocando a formação de defeitos [5, 6].

Uma vez removida a maior parte dos ligantes, a temperatura pode ser aumentada até 250 °C sem o risco de provocar rachaduras. Peças mais finas (menores de 7 mm de espessura) podem ser queimadas em rampas mais rápidas, como pode ser visto na Fig. 3.

Após a queima, deixa-se o forno esfriar e retiram-se as peças do leito de pó, quando então, podem ser queimadas até 1000 °C para remover o restante dos aditivos e consolidar minimamente

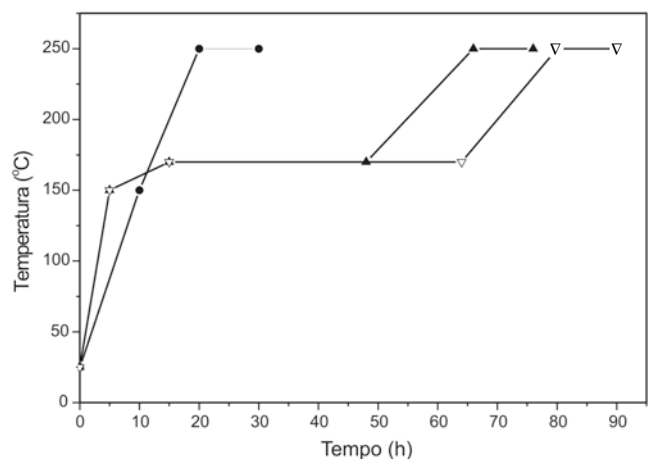


Figura 3: Diagrama tempo-temperatura para remoção dos ligantes de (●) peças cerâmicas finas, (▲) peças cerâmicas espessas e (∇) peças cerâmicas muito espessas.

[Figure 3: Temperature-time diagrams for binder removal from (●) thin ceramic parts (▲) large ceramic parts and (∇) very large ceramic parts.]

a peça para que possa receber acabamento.

A Fig. 4 mostra peças de pequena espessura que podem ter seus ligantes extraídos rapidamente. O procedimento aqui descrito permitiu a produção de quantidades significativas de guia-fios para a indústria têxtil, com excelente desempenho em condições reais de uso, como os que podem ser vistos na Fig. 5.

Por muitas razões, a produção de peças cerâmicas com seção transversal larga representa um desafio tecnológico, especialmente quando estas peças são feitas com pó submicrométrico. O uso da

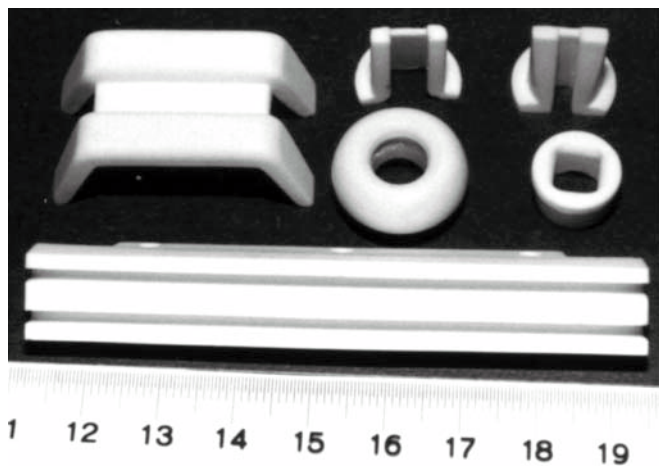


Figura 4: Guia-fios sinterizados com parede fina.  
[Figure 4: Sintered thread-guides with thin cross-section.]



Figura 5: Guia-fios sinterizados com parede fina produzidos por MIBP em grande quantidade.  
[Figure 5: Sintered thread-guides with thin cross-section produced in large quantities by LPIM.]

formulação mencionada neste trabalho, juntamente com a otimização da programação do forno usado na extração dos ligantes, permitiu que obtivéssemos placas maciças de 10 mm de espessura (Fig. 6a) e cilindros maciços de alumina submicrométrica moldados por injeção, com mais de 20 mm de espessura, livres de defeitos, como mostrado na Fig. 6b.

Peças com formatos mais complexos foram produzidas por este processo, como as mostradas nas Figs. 7 e 8. A peça da Fig. 7 em particular é muito difícil de ser produzida por outro método de conformação que não seja a moldagem por injeção, uma vez que possui vários furos que devem permitir o encaixe com precisão. Estas peças também exigem cuidados especiais na sinterização para que não ocorram distorções nas seções maiores.

A densidade destas cerâmicas, sinterizadas a 1600 °C/2 h,

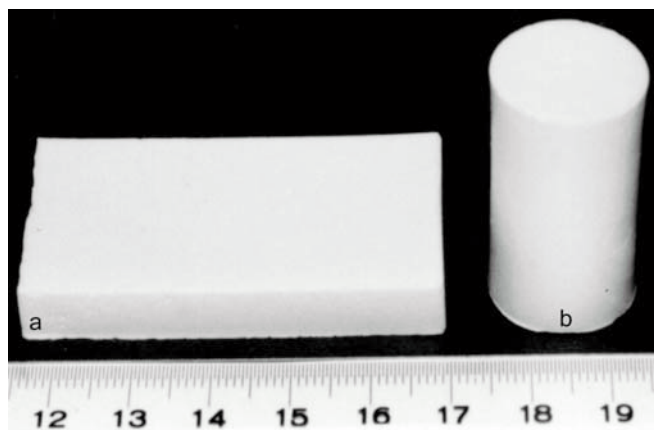


Figura 6: Peças de alumina sinterizada com seção transversal (a) de 10 mm e (b) de 20 mm.  
[Figure 6: Sintered alumina parts with (a) 10-mm and (b) 20-mm cross-section.]

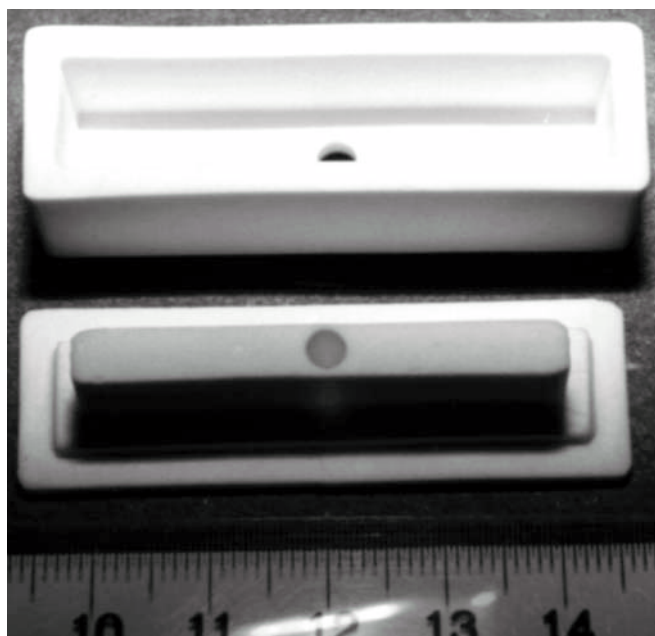


Figura 7: Caixa de alumina usada em aplicações científicas produzida por MIBP.  
[Figure 7: Alumina ceramic box for research applications produced by LPIM.]

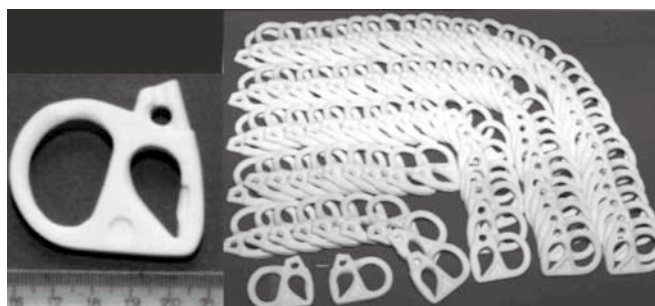


Figura 8: Guia-fios com formas complexas, usados na indústria têxtil, produzidos em grande quantidade.  
[Figure 8: Complex shape alumina thread-guide made by LPIM in large quantity.]

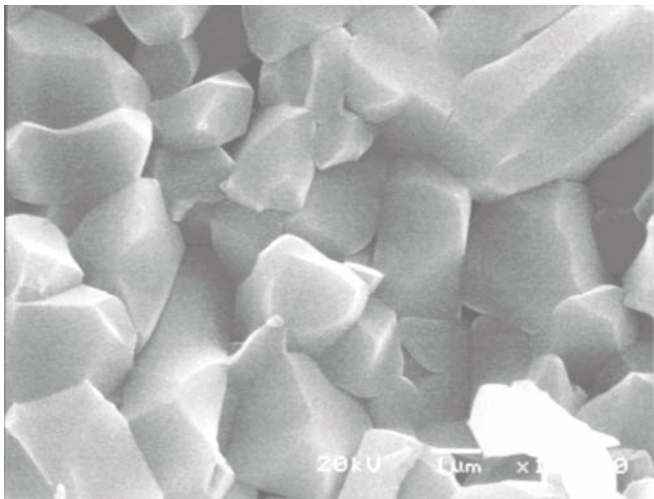


Figura 9: Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV) de uma seção fraturada de uma peça sinterizada a 1600 °C. [Figure 9: SEM micrography of a fracture section of an alumina ceramic part sintered at 1600 °C.]

foi medida pelo método de Arquimedes e variou de 96% a 98,5% da densidade teórica da alumina, dependendo da espessura da peça. Depois de sinterizadas, o tamanho de partícula cresceu de uma ordem de magnitude, formando um corpo cerâmico de alta densidade e excelentes propriedades mecânicas. A micrografia de uma destas peças partida transversalmente, pode ser vista na Fig. 9.

## CONCLUSÕES

O processo de MIBP descrito neste trabalho constitui uma alternativa interessante para a conformação de peças complexas, sendo barato e relativamente simples, mas apresenta dificuldades na etapa de extração dos ligantes, principalmente quando se utiliza pós cerâmicos finos para injetar peças espessas.

Para utilizarmos com sucesso este método de conformação com alumina submicrométrica, foi desenvolvida uma formulação à base de ceras. Foi necessário também otimizar a temperatura da mistura, o tempo e a pressão de injeção, além da lubrificação e refrigeração dos moldes e, também, desenvolver moldes para que a injeção fosse bem sucedida.

A extração do VO é particularmente difícil para peças com seção transversal larga, sendo que foi necessário otimizar a programação da temperatura do forno para a extração dos ligantes, em leito de pó, para que estas peças pudessem ser produzidas livres de defeitos.

O trabalho aqui apresentado exemplifica como a solução de um problema tecnológico pode exigir um cuidadoso estudo científico. Em particular, o problema da produção de peças de cerâmica com formas complexas, com alumina submicrométrica e seção transversal larga, só foi resolvido a contento após um minucioso estudo dos defeitos oriundos da degradação oxidativa dos ligantes orgânicos em alta temperatura. A proposta de uma programação de temperatura que permitisse a remoção dos ligantes antes que a oxidação dos mesmos formasse uma película dura e semi-impermeável na superfície, se revelou crucial para a obtenção

de peças cerâmicas de boa qualidade.

Uma vez resolvidos os problemas encontrados na mistura e na extração dos ligantes das peças injetadas a baixa pressão, o baixo custo torna este processo uma excelente alternativa para a produção de peças cerâmicas de alta qualidade em pequena e média escala.

O processo de MIBP desenvolvido neste trabalho mostrou-se robusto, econômico e permitiu a produção de milhares de peças, com as mais variadas formas. Esta tecnologia desenvolvida neste trabalho está permitindo suprir parcialmente a demanda nacional por peças cerâmicas de alta tecnologia, que estão sendo produzidas por MIBP com alumina submicrométrica de alta pureza. Isto nos leva a concluir que, pelas suas características, como baixo custo, robustez e flexibilidade, o processo de produção de peças de cerâmicas por MIBP é adequado para a implantação mesmo em empresas de pequeno capital, que poderiam suprir em grande parte a demanda nacional por peças cerâmicas de alta qualidade e formas complexas.

## AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi parcialmente financiado pelo PRONEX/CNPq, PADCT e FAPERGS. Os autores agradecem a empresa Alcoa S.A. pelas amostras de alumina usadas neste trabalho.

## REFERÊNCIAS

- [1] R. Lenk, CFI/Ber. Dtsch. Keram. Ges. **72**, 10 (1995) 636.
- [2] R. Lenk, A. Ph. Krivoshepov, J. Am. Ceram. Soc. **83**, 2 (2000) 273.
- [3] R. Lenk, Adv. Eng. Mater. **2**, 1-2 (2000) 273.
- [4] S. Novak, K. Vidovic, M. Sajko, T. Kosmac, J. Eur. Ceram. Soc. **17** (1997) 217.
- [5] J. E. Zorzi, Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS (2001).
- [6] J. E. Zorzi, C. A. Perottoni, J. A. H. da Jornada, J. Mater. Sci. **37**, 9 (2002) 1801.
- [7] B. C. Mutsuddy, R. G. Ford, Ceramic Injection Molding, Chapman and Hall, UK, (1995).
- [8] I. Majewska-Glabus, L. Zhuang, R. Vetter, J. Duszczuk, J. Mater. Sci. **30**, 24 (1995) 6209.
- [9] R. Vetter, M. J. Sanders, I. Majewska-Glabus, L. Zhuang, J. Duszczuk, Int. J. Powder Metallurgy **30**, 1 (1994) 115.
- [10] Ç. Toy, Y. Palaci, T. Baykara, J. Mater. Process. Tech. **51**, 1-4 (1995) 211.
- [11] J. K. Wright, J. R. G. Evans, Ceram. Int. **17**, 2 (1991) 79.
- [12] R. M. German, Powder Injection Molding, Metal Powder Industries Federation, Princeton, NJ (1990).
- [13] M. Trunec, J. Cihlár, Ceramics-Silikáty **41**, 2 (1997) 67.
- [14] J. A. Lewis, Ann. Rev. Mater. Sci. **27** (1997) 147.
- [15] T.S. Lin, R.M. German, J. Mater. Sci. **29**, 19 (1994) 5207.
- [16] J. A. Mangels, Am. Ceram. Soc. Bull. **73**, 5 (1994) 37.
- [17] J. E. Zorzi, C. A. Perottoni, J. A. H. da Jornada, J. Mater. Sci. Lett. **22**, 2 (2003) 107.
- [18] J. E. Zorzi, C. A. Perottoni, J. A. H. da Jornada, Ind. Ceram. **23**, 1 (2003) 47.
- [19] J. E. Zorzi, C. A. Perottoni, J. A. H. da Jornada, Mater. Lett. **57**, 24-25 (2003) 3784. (Rec. 05/12/03, Ac. 13/02/04)