

INFLUÊNCIA DA EXTRAÇÃO TÉRMICA DO LIGANTE NAS PROPRIEDADES FINAIS DE PEÇAS DE ALUMINA OBTIDAS POR MPI

C. F Escobar, L. A. dos Santos

Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul,
Av. Bento Gonçalves 9500, setor 4 prédio 74 sala 118. Agronomia, Porto Alegre (RS), Brasil. E-
mail: camila.escobar@ufrgs.br

Resumo: O processo de moldagem por injeção de pós (MPI) possibilita obtenção de peças complexas, com alta precisão e produtividade. O processo MPI consiste em quatro etapas: mistura entre o pó cerâmico e ligante, moldagem por injeção, extração do ligante e sinterização. Neste estudo foi investigado o efeito da extração térmica do ligante nas propriedades finais de peças de alumina obtidas a partir de um novo ligante composto por poli-isopreno e parafina. Quatro curvas de extração térmica foram testadas com taxas de aquecimento de 0,1°C/min até a temperatura de 300°C e 0,2°C/min até 300, 400 e 500°C. Avaliou-se a densidade aparente, retração linear e resistência à flexão das amostras após sinterização. Baixas taxas de aquecimento mostraram-se mais indicadas devido ao melhor desempenho apresentado, porém outros métodos de extração do ligante devem ser estudados a fim de reduzir o tempo de extração do ligante sem causar efeitos deletérios às propriedades finais.

Palavras chave: Moldagem por injeção de pós, extração térmica do ligante, alumina.

INTRODUÇÃO

O processo de moldagem de pós por injeção (MPI) permite a produção em grande escala de peças com geometria complexa utilizadas em diversos segmentos industriais. MPI é uma tecnologia de fabricação os materiais que têm avançado consideravelmente nos últimos anos (1). O processo MPI pode ser dividido em quatro etapas: mistura entre o ligante e o pó, moldagem por injeção da peça, extração do ligante e sinterização. As características do ligante escolhido, as propriedades do pó e o método de extração do ligante determinam as principais características do processo MPI.

O processo de extração do ligante é uma das etapas mais complexas de ser controlado (2,3), devido à complexidade de dos mecanismos de evaporação e degradação do ligante em relação aos componentes puros. Atualmente há diversas técnicas de remoção do ligante, mas a precursora foi a extração térmica, devido à simplicidade dos equipamentos necessários para sua realização.

O objetivo deste trabalho foi estudar o comportamento da extração térmica do ligante composto principalmente por látex de borracha natural (BN) e parafina (P), este subdividido em três sistemas em que variou-se a concentração de BN e P. Este ligante encontra-se em processo de solicitação de patente pelos autores deste trabalho (pedido de depósito BR 1020130083119) e foi escolhido a extração térmica com a finalidade de estudar o comportamento térmico deste, sem considerar o efeito de difusão por solventes ou outros mecanismos de decomposição.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

Foi utilizada na mistura alumina em pó (Almatis A 16-SG). De acordo com o fabricante o pó tem área superficial específica $8,9 \text{ m}^2/\text{g}$, tamanho médio de partícula de $0,4 \mu\text{m}$ e densidade à verde $2,17\text{g}/\text{cm}^3$. Os ligantes utilizados são compostos pela mistura de látex de borracha natural (Látex Natural centrifugado 60% Mafer Ind. E Com. De Artefatos de Borracha, Farroupilha - BR), parafina ($T_f = 60 - 62 \text{ }^\circ\text{C}$, Farmaquímica, Porto Alegre - BR), ácido esteárico (Fórmula molecular $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$, $T_f = 65 - 68 \text{ }^\circ\text{C}$. Vetec, Rio de Janeiro - BR) e peróxido de dicumila (Sigma-Aldrich, 98%). A função de cada componente do ligante está descrita no quadro 1.

Quadro 1: Componentes do ligante.

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

Foi utilizado três ligantes, em que variou-se a concentração de BN e P, conforme descrito na tabela 1. As concentrações de AE e PD mantiveram-se constantes em 11,1 e 5% em massa de ligante.

Tabela 1: Proporção mássica de BN e P nos ligantes.

Ligante	Relação BN/P
1	1
2	0,67
3	0,5

Procedimento experimental

O método de misturas dos componentes foi procedido inicialmente através mistura de BN, P, AE e água deionizada e destilada (para cada 0,7573g de BN é adicionado aproximadamente 3 ml de água), sob agitação e aquecimento a 90°C. Após a P e AE fundirem foi adicionado PD e, após homogeneização completa, verteu-se a alumina. As misturas foram agitadas manualmente até a remoção de quase toda água contida nesta. Após as misturas foram mantidas por 48h em estufa a temperatura de 37°C para remoção da água remanescente.

As misturas foram injetadas em uma injetora de pistão de bancada (Haake II, Thermo Scientific). O tempo de injeção e tempo de recalque manteve-se em 30 e 10s para todas as misturas. A pressão de recalque utilizada foi estipulada em aproximadamente 70% do valor da pressão de injeção.

Utilizou-se quatro taxas de aquecimento distintas na extração térmica dos ligantes. A temperatura inicial para todas as extrações foi de 30°C, e após permanecerem na temperatura do patamar estudado durante 10 min, as amostras foram pré-sinterizadas em 1000°C por 60 min, com taxa de aquecimento de 10°C/min

A extração E1 e E1 as amostras foram aquecidas a taxa de 0,2°C/min e 0,1°C/min até 300°C, respectivamente. Nas extrações E3 e E4 foi usada velocidade de aquecimento e 0,2°C/min até 400 e 500°C, respectivamente, conforme apresentado na figura 1.

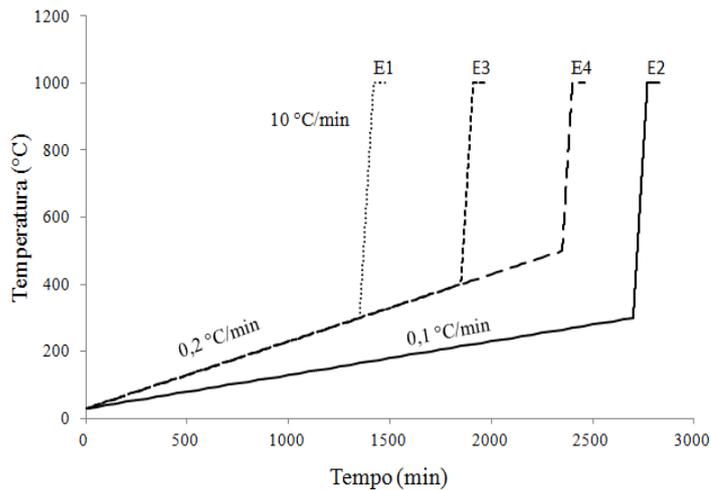


Figura 1: Curvas de extração de ligantes estudados.

Caracterização

A estabilidade térmica dos componentes do ligante foi investigada através da técnica de Análise Termogravimétrica – TGA (TA Instruments modelo 2050). A análise via TGA foi realizada com a finalidade de estudar as temperaturas de degradação dos componentes do ligante. Foi utilizada taxa de aquecimento de 10°C em atmosfera de ar sintético, na faixa de temperatura de 30-900°C.

A densidade das amostras sinterizadas foi determinada pelo método de imersão de Arquimedes, conforme descrita na norma ASTM C373 (*Standard Test Method for Water Absorption, Bulk Density, Apparent Porosity, and Apparent Specific Gravity of Fired Whiteware Products*). A retração linear foi obtida a partir das dimensões das amostras injetadas e sinterizadas mensuradas com o auxílio de um paquímetro digital. A resistência à flexão das amostras de aluminas sinterizadas foi determinada pelo método de flexão a quatro pontos, conforme especificado na norma ASTM C1161 (*Standard Test Method for Flexural Strength of Advanced Ceramics at Ambient Temperature*). Para isso, contou-se com um equipamento de ensaio mecânico universal (Instron modelo 3369), com célula de carga de 2 Kg. Usou-se um deslocamento vertical de 0,2 mm.min⁻¹.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As curvas de TGA/DTG (Derivadas das curvas de TGA) de cada componente do ligante e dos ligantes são apresentadas na figura 1 e 2, respectivamente. O início de perda de massa na curva de TGA/DTG da BN ocorre em torno de 150°C e tem

alta taxa de perda de massa até aproximadamente 186°C. Até 226°C, temperatura final desta perda inicial, houve perda de 5,4% de BN. Nesta faixa de temperatura ocorre à vulcanização da BN e também pode haver perda de componentes presentes no látex da BN, como ácidos graxos e proteínas.

Há perda lenta e gradual de BN até 317°C, após a taxa de perda de massa aumenta até 361°C e estabiliza em 444°C. Nesta faixa de temperatura há degradação acentuada de quase toda a BN, restando somente 10,7% de massa. Entre 447 até 540°C há perda de praticamente todo material, em uma curva mais tênue do que a anterior. De acordo com Chen e Qian (4) acima de 300°C inicia a despolimerização do cis-1,4-poli-isopreno da BN, e em temperaturas inferiores a 431°C moléculas de isopreno e majoritariamente de dipenteno são liberadas da despolimerização. Em temperaturas acima desta, compostos aromáticos são liberados, estes são formados a partir de moléculas de hidrocarbonetos de cadeia curta (2 a 4 carbonos) residuais.

A curva de TGA/DTG da parafina apresenta somente um pico intenso, em que toda a massa é consumida e tem início em 191°C com perda lenta e gradual até 224,5°C, após a taxa aumenta até alcançar seu máximo valor em 343°C e termina em 380°C. O processo de ceras e parafinas de baixa massa molecular a evaporação tende a ser o principal mecanismo de perda de massa. (5).

A perda de massa dos componentes do ligante abrange uma ampla faixa de temperatura, uma característica interessante, pois significa que o material orgânico é liberado aos poucos (6), sem geração abrupta de produtos de decomposição gasosos, que causaria um aumento na pressão interna dos gases no interior da peça e assim podendo ocasionar trincas e fraturas.

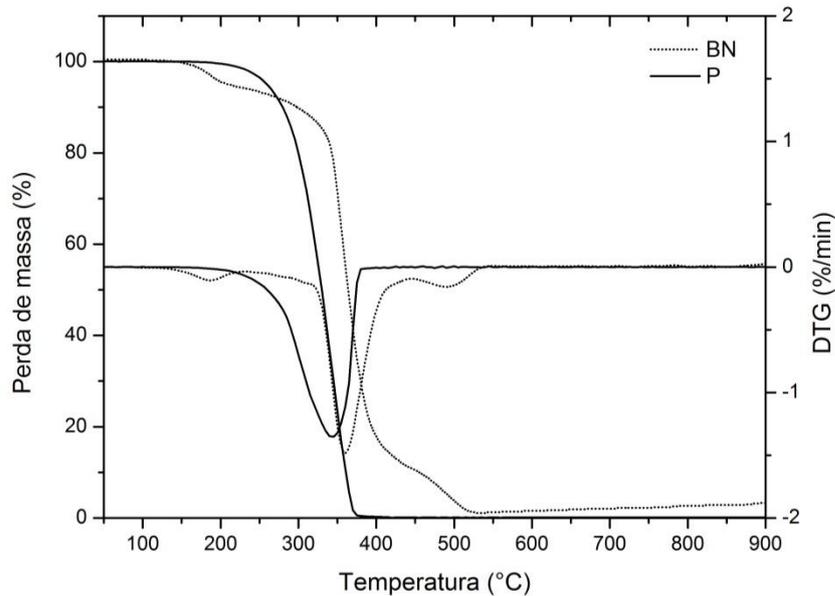


Figura 1: Análises termogravimétricas dos principais componentes do ligante.

O ligante 1 apresentou comportamento térmico diferenciado dos ligantes 2 e 3, (figura 2), apesar dos três ligantes apresentarem perda total de massa a partir de 530°C. Até 208°C todos os ligantes tiveram uma perda de 5,3%, que é associado à BN. Na curva de DTG dos ligantes observa-se duas bandas principais que iniciam em 212°C, entretanto no ligante 1 estas bandas estão distintas, sem sobreposição, diferentemente dos ligantes 2 e 3, em que as bandas sobrepõem-se. As bandas do ligante 1 ocorrem em temperaturas superiores as dos outros dois, com ponto de inflexão da primeira banda em 300°C no ligante 1 e 265°C nos ligantes 2 e 3 e a segunda em 362°C para o 1 e 310,5°C para 2 e 3. Após 430°C os três ligantes apresentam mesmo comportamento, com perda do material residual da BN.

Na temperatura de 342°C o ligante 1 perdeu 61%, o 2 perdeu 85,5% e o 3 perdeu 82,4% de massa, temperatura em que grande quantidade de P foi consumida. Em 405°C a perda de massa no ligante 1 foi de 85,7%, no 2 de 89,5% e no 3 de 87,8%.

Como o ligante 1 tem mais BN do que os ligantes 2 e 3 a perda de massa tende a ser mais acentuada em temperaturas superiores. Porém o ligante 3, que contém maior percentual de P, apresentou perda levemente inferior do que o ligante 2. O excesso de parafina pode ter influenciado na compatibilidade entre P e BN, e assim ter contribuído para redução da perda de massa.

As temperaturas de perda de massa dos ligantes foram inferiores as dos componentes isolados, e não é possível distinguir o comportamento dos

componentes isolados nas curvas de TGA dos ligantes. Interação entre componentes de uma blenda pode acarretar na sobreposição da região de degradação, aumento ou decréscimo das temperaturas em relação a cada um (7), demonstrando a compatibilidade entre a P e a BN.

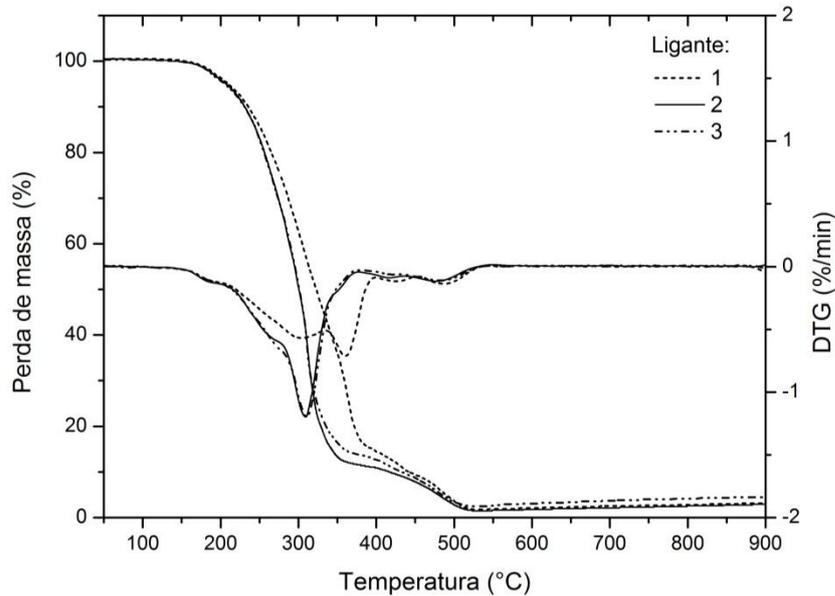


Figura 2: Análises termogravimétricas dos ligantes.

Os gráficos com os dados de retração linear, densidade e resistência à flexão das amostras sinterizadas estão apresentadas nas figuras 3, 4 e 5. O ligante 1 (figura 3) apresentou valores superiores de retração linear (RL) e densidade nas extrações E1 e E2 e o aumento de RL foi proporcional ao da densidade. A resistência à flexão (RF) igualmente foi superior nestas duas extrações. Nas extrações E1 e E4 os valores de RL e densidade são próximos, entretanto a RF foi de 152,7 MPa em E1 e 131 MPa em E4.

Estas diferenças nas propriedades finais podem ser compreendidas considerando que, em E2, foi usada uma taxa de aquecimento inferior as demais, assim facilitando a vaporização gradual da P e possibilitando o envelhecimento da BN e em E3, apesar da taxa ser o dobro de E2, a extração a taxa de 0,2°C/min foi até 400°C, temperatura em que toda P foi evaporada e maior parte BN também foi degradada, restando somente hidrocarbonetos de cadeia curta, que serão facilmente liberados durante a rampa de pré-sinterização. Na extração E4 o mesmo não ocorre, pois até 500°C todo o ligante foi evaporado e degradado e as partículas tem tempo

para movimentarem-se, assim ocasionando o aumento do tamanho dos espaços vazios entre as partículas do pó.

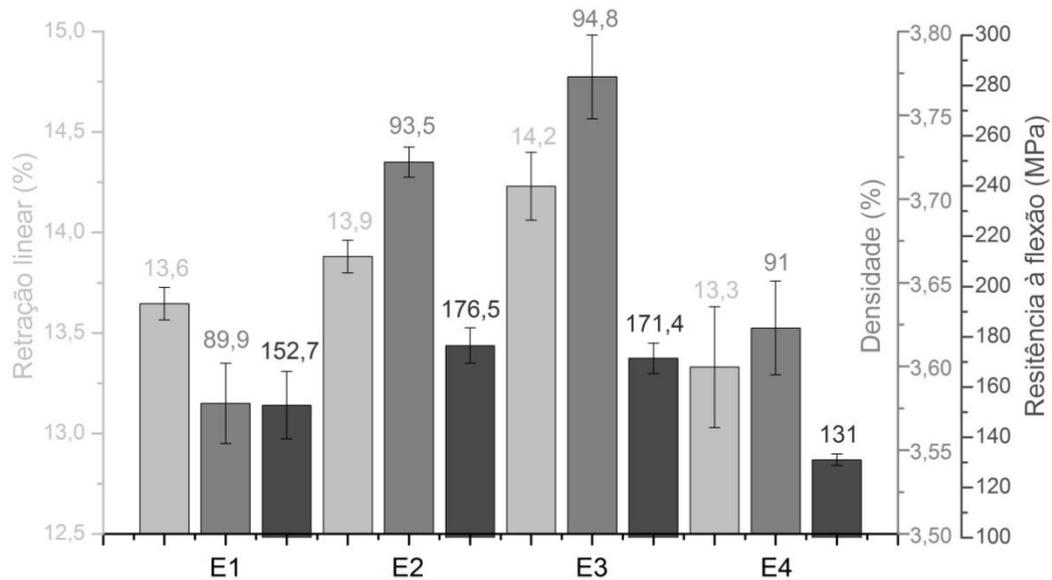


Figura 3: Propriedades finais das amostras moldadas com o ligante 1. A extração E3 apresentou melhor desempenho que as outras para o ligante 1 devido à baixa velocidade até 400°C, assim restando somente resíduos de hidrocarbonetos de cadeia curta que podem ser facilmente eliminados durante a etapa de pré-sinterização.

No ligante 2 (figura 4) a RL e a densidade variaram proporcionalmente como no ligante 1, entretanto não observou-se esta tendência no ligante 3 (figura 5). Valores superiores de densidade, RL e RF foi obtido com a extração E2 no ligante 2.. As extrações E1, E3 e E4 resultaram valores semelhantes de RF no ligante 2, estes bem inferiores à extração E2. Porém a densidade na extração E3 foi similar à E2, portanto esperava-se que a RF em E3 estivesse na ordem da RF em E2.

O teor de P nos ligantes 2 e 3 é superior do que no ligante 1, o que representa que o processo de vaporização da P é dominante na extração térmica destes ligantes, conforme pode ser visto nos termogramas da figura 2. Em E3 a taxa de aquecimento é mais lenta e esta taxa ocorre até 300°C, temperatura em que grande quantidade de P foi consumida, (a perda de massa dos ligantes é de aproximadamente 57% para ambos ligantes, conforme os dados de TGA). Portanto há maior tempo para difusão da P, e assim o processo ocorre com difusão

controlada e a tendência de ocorrer aumento de pressão interna devido ao à dificuldade de escoamento de gases gerado no interior da peça é menor.

De acordo com o que foi dito anteriormente, é esperado que a extração E2 formasse peças com propriedades finais superiores as demais extrações nos ligantes 2 e 3. Entretanto no ligante 3 (figura 5) as propriedades de densidade. RL e RF mantiveram-se praticamente constantes para todas as extrações. Conforme visto nas análises de TGA dos ligantes, no ligante 2 há maior compatibilidade entre P e BN do que no ligante 3, o que pode ter influenciado na variação das propriedades no ligante 2.

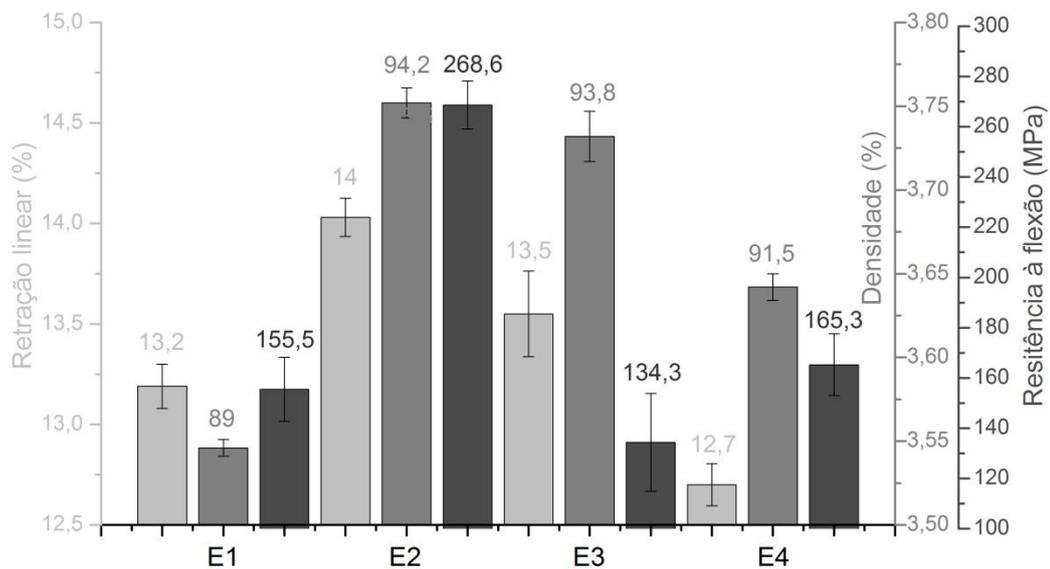


Figura 3: Propriedades finais das amostras moldadas com o ligante 2. A extração E2 mostrou-se mais indicada, devido à baixa velocidade de remoção.

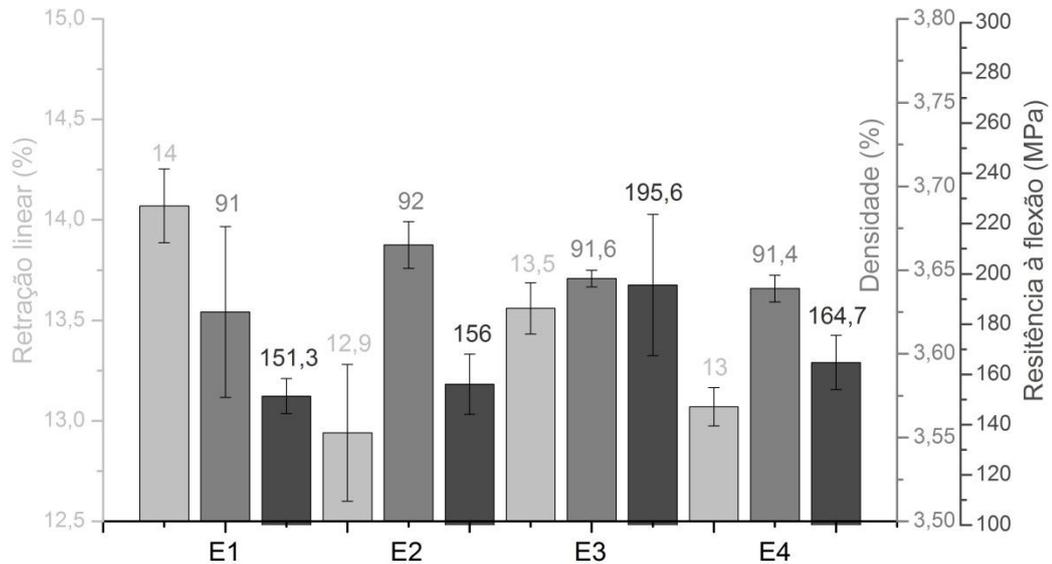


Figura 3: Propriedades finais das amostras moldadas com o ligante 3. Pode-se observar que as propriedades finais não variaram com a extração do ligante.

A RF condizente com os resultados reportados na literatura foi obtida somente com o ligante 2 e processo de extração E2 (8,9), os demais resultados apresentaram baixa RF, apesar de obterem valores similares de densidade, como no caso dos ligantes 1 e 2 na extração E3. Valores de RF superiores ao encontrados no ligante 2 na extração E2 foram obtidos por Harima (10), Fanelli (11) e Paul Lin e German (12). Esta discrepância está relacionada com o tipo de suporte utilizado no ensaio de flexão, em que nestes últimos foi utilizado suportes de 3 pontos, enquanto nos resultados similares ao encontrado neste trabalho foram de 4 pontos.

CONCLUSÃO

- A variação da concentração de BN e P interferem na extração térmica.
- O aumento da concentração de P no ligante ocasionou a diminuição da temperatura de extração térmica
- A taxa de aquecimento de 0,1°C/min proporcionou melhor extração nos ligantes contendo teor de P superior ao de BN.
- A extração térmica do ligante teve significativa influência nas propriedades finais das amostras sinterizadas.

- A extração E3 obteve melhores resultados nas propriedades finais das amostras obtidas no ligante 1, enquanto para o ligante 2 foi a extração E2 e para o ligante 3 a extração do ligante não tem grande influência nas propriedades finais.

AGRADECIMENTOS

Os autores deste trabalho agradecem à empresa Almatiss, em especial ao Eng. Gerson Ferreira, pela doação da alumina A16-SG para o desenvolvimento do trabalho e ao Laboratório de Polímeros da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (LAPOL-UFRGS).

REFERENCIAS

1. GERMAN, R. M.; BOSE, A. Injection Molding of Metals and Ceramics. Princeton: Metal Powder Industries Federation, 1997.
2. HWANG, K. S.; HSIEH, Y. M. Comparative study of pore structure evolution during solvent and thermal debinding of powder injection molded parts. Metall. Mater. Trans. B, v. 27A, pp. 245-253, 1996.
3. ESCOBAR, C. F. Desenvolvimento de novo ligante para o processo de moldagem de pós por injeção, 2013, 114p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia dos Materiais) - Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M-UFRGS/RS, Porto Alegre.
4. CHEN, F.; QIAN, J. Studies on the thermal degradation of cis-1,4-polyisoprene. Fuel, v. 81 pp. 2071-2077, 2002.
5. WRIGHT, J. K.; EVANS, R. G.; EDIRISINGHE, M. J. Degradation of polyolefin blends used for ceramic injection molding. J. Am. Ceram. Soc., v. 72, pp. 1822-1829, 1989.
6. WOODTHORPE, J.; EDIRISINGHE, M. J.; EVANS, J. R. G. Properties of ceramic injection moulding formulations III, J. Mater. Sci., v. 24, p.1038-48, 1989.
7. NASKAR, A. K.; DE, P. Chapter 3: Applications of DSC and TGA for the characterization of rubbers and rubbery materials. thermal analysis of rubbers and rubbery materials. In CHOUDHURY, N. R.; DE, P.; DUTTA, N. K. (Eds.). Thermal Analysis of Rubbers and Rubber Materials. Shropshire, U.K: ISmithers, 2010, p. 65-124.
8. NOGUEIRA, R. E. F. Q.; EDIRISINGHE, M. J. and GAWNE, D. T. Fabrication of engineering ceramics by injection moulding a suspension with optimum powder properties, part II: Mechanical properties and wear behaviour. J. Mater. Sci., v. 28, p. 4821-4828, 1993.
9. MUTSUDDY, B. C. Mechanical properties of injection molded ceramics. Powder Metall. Int, v. 19, n. 2, pp. 43-45, 1987.

10. HARIMA, E. Estudo da moldagem de pós de alumina por injeção com ênfase na formulação e remoção de ligante, 2003, 112p. Tese (Doutorado em Engenharia) - Programa de Pós- Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, PPGCM/UFSC, Florianópolis.
11. FANELLI, A. J.; SILVERS, R. D.; FREI, W. S. and MARSH, G. B. New aqueous injection molding for ceramic powders. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 72, n. 101, p. 1833-1836, 1989.
12. PAUL LIN, S. T.; GERMAN, R. M. The influence of powder loading and binder additive on the properties of alumina injection-moulding blends. *Journal of Materials Science*, v. 29, p. 5367-5373, 1994.

INFLUENCE OF THERMAL DEBINDING ON PROPERTIES OF SINTERED ALUMINA PARTS OBTAINED BY PIM PROCESS

Abstract: *Powder Injection Molding Process (PIM) is a known process for manufacturing parts with high precision, complex geometry and high capacity mass production. The PIM process involves four main steps: mixing of powder and binder, injection molding, binder removal (debinding) and sintering. In this research it was used a new binder for PIM process and we investigated the effect of traditional thermal extraction on properties of sintered alumina. Were used 4 thermal curves for debinding: 0,1°C/ min heat rate to 300°C and 0,2°C/min to 300, 400 and 500°C The influence of thermal debinding on apparent density, shrinkage and flexural strength of sintered samples were investigated. It was found that low heat rates it most indicated for thermal removal of the binder, and other debinding methods should be necessary for time reduction on thermal debinding process.*

Key-words: *Powder injection molding (PIM), thermal debinding, alumina.*