AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

ESTUDO DAS VARIÁVEIS NO PROCESSO DE COMPACTAÇÃO DE PÓS À BASE DE ALUMINA

Alan Andrade dos Santos

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais

Orientador:
Prof. Dr. Luis Antonio Genova

São Paulo
2012

AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

ESTUDO DAS VARIÁVEIS NO PROCESSO DE COMPACTAÇÃO DE PÓS À BASE DE ALUMINA

Alan Andrade dos Santos

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais

Orientador:
Prof. Dr. Luis Antonio Genova

São Paulo
2012

Dedico este trabalho ao meu pai, Claudio,

(*in memóriam*), à minha mãe, Julieta,

aos meus avós e tios,

ao Léo e à Mi.

AGRADECIMENTOS

Ao prof. Dr. Luis Antonio Genova, meu orientador nesta dissertação, exemplo de ética profissional pelo incentivo, cuidado e paciência ao longo de todo este trabalho e, principalmente, por ter me dado a oportunidade de fazer parte de sua equipe de pesquisa.

Aos meus amigos Gabriel, Júlio César e José pelo incentivo e apoio para ingressar na pós-graduação.

Aos técnicos Edson e Pedro pelo apoio no laboratório.

Aos colegas e amigos, Charles, Daniel Yoshikawa, Eraldo, Eliner e Denise pelo companheirismo e amizade.

A Mariano Castagnet pelo auxílio quanto ao uso da máquina universal de ensaios, à escrita do texto e a construção de uma nova amizade.

Aos membros da banca, pelo tempo dedicado à análise crítica desta dissertação.

A profa. Dra. Ana Helena Bressiani, ao prof. Dr. Hidetoshi Takiishi, a profa. Dra. Ivana Cosentino, pelo apoio.

Ao CNPq pela bolsa de estudos.

A todos aqueles que, direta ou indiretamente, tenham contribuído para a realização deste trabalho.

A Deus por me dar saúde para que eu pudesse desenvolver este trabalho.

“Seja quem você for, seja qual for a posição social que você tenha na vida, a mais alta ou a mais baixa, tenha sempre como meta muita força, muita determinação e sempre faça tudo com muito amor e fé em Deus, que um dia você chega lá. De alguma maneira você chega lá.”

(Ayrton Senna).

ESTUDO DAS VARIAVEIS NO PROCESSO DE COMPACTAÇÃO DE PÓS A BASE DE ALUMINA

Alan Andrade dos Santos

RESUMO

O processo de conformação por prensagem uniaxial é um dos mais utilizados na indústria cerâmica devido ao seu baixo custo e alta produtividade. O entendimento e controle dos diversos fatores que interferem neste processo são cruciais, pois grande parte dos defeitos encontrados na peça final é originada nesta etapa. Este trabalho trata da avaliação da compactação de pós a base de alumina processados em spray-dryer, com diferentes composições e contendo distintos aditivos orgânicos, sendo caracterizados em relação a fluidez, densidade solta e batida, determinação da distribuição do tamanho de grânulos e morfologia. Parâmetros como umidade (10, 64 e 85%) e temperatura (5, 25 e 45°C) foram variados. O comportamento do pó foi analisado nas diferentes etapas de compactação, as quais envolvem a deformação plástica e quebra dos grânulos e também redução da porosidade intergranular e intragranular. Posteriormente foram estudadas a influência da temperatura e da umidade relativa do ar durante a compactação, sendo o efeito dos mesmos avaliados por meios de curvas de compactação. A resistência mecânica das peças também foi avaliada por meio do módulo de Weibull. Através da análise da microestrutura (MEV e porosimetria) e de curvas de compactação constatou-se que os parâmetros citados acima interferem nas características dos compactados, particularmente na resistência mecânica dos grânulos em relação à deformação e fratura. Os resultados mais importantes são que quanto maior a temperatura e umidade ocorre a redução da Tg dos ligantes, diminuindo a resistência ao esmagamento dos mesmo e que através do módulo de Weibull é possível determinar qual a melhor condição para realizar a prensagem que no caso deste estudo foi a condição intermediária.

STUDY OF VARIABLES IN THE PROCESS OF COMPACTION POWDERS BASIS OF ALUMINA

Alan Andrade dos Santos

ABSTRACT

The compaction process by uniaxial pressing is the most used in the ceramics industry due to its low cost and high productivity. The understanding and control of several factors that interfere in this process are crucial, since most of the defects found in the final piece are originated at this stage. This paper deals with compaction evaluation of alumina powders, processed by spray-dryer with different compositions and containing different organic additives, being characterized according the flow, tap and apparent density, granule size distribution and morphology. Parameters such as relative humidity (10, 64 and 85%) and temperature (5, 25 and 45°C) were varied. The powder's behavior was analyzed at different compaction stages, which involves plastic deformation, breakage of the granules and reduction of intergranular and intragranular porosity. The influence of temperature and relative humidity during compaction were analyzed by compaction curves. The mechanical strength of the obtained parts was evaluated using the Weibull modulus. The microstructural analysis (SEM and porosimetry) and evaluation of the compaction curves shows that these parameters affect the characteristics of compacted powder, in particular the mechanical strength of the granules in relation to the deformation and fracture. The most important results show that higher the temperature and relative humidity occurs the Tg reduction of binders, decreasing the mechanical strength of binders and by Weibull modulus it is possible to determine the best condition for pressing, in this instance the intermediate condition.

SUMÁRIO

Página

1. INTRODUÇÃO 11

2. OBJETIVO 12

3. REVISÃO DA LITERATURA 12

3.1 PRENSAGEM 12
3.2 PRENSAGEM E PRINCIPAIS DEFEITOS 13
3.3 CARACTERÍSTICAS DOS GRÂNULOS 14
3.3.1 Efeito do grau de defloculação da suspensão nas características do grânulo obtido por spray-dryer 14
3.3.2 Fluidez e preenchimento do molde 17
3.3.3 Densidade solta 17
3.3.4 Distribuição de tamanho de grânulos. 18
3.4 ADITIVOS ORGÂNICOS 19
3.4.1 Ligantes 20
3.4.2 Plastificantes 21
3.4.3 Lubrificantes 21
3.4.4 Efeito da umidade relativa 21
3.5 COMPORTAMENTO DO MATERIAL DURANTE A PRENSAGEM 23
3.6 A ETAPA DE EXTRAÇÃO 25
3.7 GRADIENTES DE TENSÃO E DE DENSIDADE 26
3.8 RESISTÊNCIA MECÂNICA E MÉTODOS DE SUA AVALIAÇÃO 28
3.9 DISTRIBUIÇÃO DE WEIBULL 30

4 MATERIAIS E METÓDOS 32

4.1 MATERIAIS 32
4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS 32
4.2.1 Fluidez dos pós. 32
4.2.2 Ensaio de densidade batida 33
4.2.3 Distribuição granulométrica 34
4.2.4 Caracterização do formato dos grânulos 34
4.3 VARIÁVEIS DE COMPACTAÇÃO 34
4.3.1 Condicionamento do pó para prensagem – umidade. 34
4.3.2 Condicionamento do pó para prensagem – temperatura. 35
4.4 ENSAIOS DE COMPACTAÇÃO 35
4.4.1 Efeito da velocidade de compactação nas curvas de densidade 36
4.4.2 Determinação da deformação elástica do sistema durante a compactação 36
4.5 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPACTADOS 36
4.5.1 Análise dos compactados por porosimetria Hg 36
4.5.2 Caracterização do compactado por microscopia eletrônica 36
4.5.3 Medida de resistência à compressão 37

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO 38

5.1 DETERMINAÇÃO DA VELOCIDADE DE COMPACTAÇÃO PARA A COMPACTAÇÃO 38
5.2 DETERMINAÇÃO DA DEFORMAÇÃO ELÁSTICA DO SISTEMA DURANTE A COMPACTAÇÃO 38
5.3 CARACTERIZAÇÃO ESTEREOSCÓPICA 39
5.4 DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA 41

5.5 Fluidez dos pós 42
5.6 Curvas de compactação 43
5.7 Evolução da porosidade durante a compactação 53
5.8 Evolução da microestrutura 56
5.9 Resistência mecânica 61

6 CONCLUSÕES 66

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 68

LISTA DE TABELAS

Página

TABELAS

TABELA 1: Fluidez e densidade solta das quatro composições dos pós 42
TABELA 2: módulo de Weibull..... 64

LISTA DE FIGURAS

Página

Figura 1- Principais produtores mundiais de revestimentos [1]. 11
Figura 2 - Diferentes estágios da prensagem uniaxial, (a) preenchimento da matriz; (b) inicio da prensagem; (c) e (d) prensagem; (e) extração da peça(6). . 13
Figura 3 - Prensagem isostática, (a) wet bag; (b) dry bag (4-6). 13
Figura 4 – Dois diferentes modelos de spray-dryer: (a) pulverização por atomizador rotativo e (b) pulverização por bico (4) 16
Figura 5 – Esquema sugerido por Reed e Walker para a formação de grânulos durante a secagem de (a) suspensões defloculadas e b)por suspensões floculada. (4) 16
Figura 6 - A influência do empacotamento de partículas no volume da peça partindo-se de uma mistura bimodal de partículas (finas e grossas). 19
Figura 7 Redução da Tg do PVA em função da porcentagem de glicerol, sob umidade relativa constante (47). 22
Figura 8 - Redução da Tg do PVA em função da porcentagem de glicerol com variação da umidade relativa(47) 23
Figura 9 - Exemplo de curva de compactação indicando algumas características que podem ser identificadas, como py e pj (4). 24
Figura 10 - Evolução da porosidade inter e intragranular durante os três estágios de compactação (4). 25
Figura 11 - Representação dos gradientes de densidade 27
Figura 12 - Intensidade da pressão ao longo da peça em formação. 27
Figura 13 - Ensaio de flexão. 29
Figura 14 – Ensaio de compressão diametral. 29
Figura 15 - Flowmeter. 33
Figura 16 – Montagem experimental para ensaio de densidade batida. 34
Figura 17- Curvas de compactação obtidas pela variação de velocidade. 38
Figura 18 - Deslocamento do travessão em função da carga aplicada. 39
Figura 19 - imagens obtidas pela lupa estereoscópica: (A) Pó A8; (B) Pó A15; (C) Pó AZ1; (D) Pó AZ2. 40
Figura 20 - Distribuição do tamanho de grânulos dos pós utilizados neste estudo por retenção em peneiras. 41
Figura 21– Exemplos de ensaios de compactação de compactação de pós-submetidas à umidade e temperatura diferentes, mostrando a reprodutibilidade do comportamento das curvas. 43
Figura 22 - Curvas de compactação com os pós A8 e A15 em diferentes condições de umidade e temperatura. 45
Figura 23 - Curvas de compactação com os pós AZ1 e AZ2 em diferentes condições de umidade e temperatura. 47
Figura 24 - Curvas de compactação para cada composição com variação de umidade e temperatura. (A) A8; (B) A15. 48
Figura 25 - Curvas de compactação para cada composição com variação de umidade e temperatura. (A) AZ1; (B) AZ2. 49

Figura 26- Efeito da temperatura de compactação (A) e da umidade relativa (B) na pressão de escoamento das composições A8 e A15. 50
Figura 27 - Efeito da temperatura de compactação (A) e da umidade relativa (B) na pressão de escoamento das composições AZ1 e AZ2..... 51
Figura 28 – Densidade versus pressão de compactação, nas condições de umidade e temperatura extremas empregadas, para os pós A8 e A15. 52
Figura 29 – Densidade versus pressão de compactação, nas condições de umidade e temperatura extremas empregadas, para os pós AZ1 e AZ2. 52
Figura 30 - Porosimetria de mercúrio para análise do efeito de umidade e temperatura; (A) e (B) condição de 10% de umidade e 5°C de temperatura. ... 54
Figura 31 - Porosimetria de mercúrio para análise do efeito de umidade e temperatura; (A) e (B) condição de 64% de umidade e 25°C de temperatura. . 55
Figura 32- Porosimetria de mercúrio para análise do efeito de umidade e temperatura; (A) e (B) condição de 85% de umidade e 45°C de temperatura. . 56
Figura 33– Superfícies de fratura de compactados do pó A8 obtidos com diferentes pressões de compactação: a) 5 MPa, b) 7,5 MPa, e c) 10 MPa. 57
Figura 34– Superfícies de fratura de compactados do pó A15 obtidos com diferentes pressões de compactação: a) 5 MPa, b) 7,5 MPa, e c) 10 MPa. 58
Figura 35 – Superfícies de fratura de compactados do pó AZ1 obtidos com diferentes pressões de compactação: a) 5 MPa, b) 7,5 MPa, e c) 10 MPa. 59
Figura 36– Superfícies de fratura de compactados do pó AZ2 obtidos com diferentes pressões de compactação: a) 5 MPa, b) 7,5 MPa, e c) 10 MPa. 60
Figura 37 - Densidade a verde dos corpos-de-prova. 62
Figura 38 - Gráfico para a obtenção do módulo de Weibull. 63

1. INTRODUÇÃO

O processo de prensagem é um dos mais utilizados industrialmente para obtenção de peças cerâmicas devido à elevada produtividade. No caso específico do Brasil é extensamente utilizado, já que o país é o segundo maior produtor de revestimentos cerâmicos (figura 1) [1], que são conformados por prensagem. Nos últimos 10 anos, com a tendência à fabricação de peças de revestimento cada vez maiores, a conformação por prensagem vem se tornando uma etapa crítica do processo.[2,3], sendo necessário cada vez mais a compreensão de como algumas variáveis, por exemplo, umidade relativa do ar e temperatura possam afetar os defeitos nas peças obtidas pela prensagem, reduzindo as percas deste processo e melhorando a densificação durante a sinterização das peças.

Ainda na área de materiais, a prensagem é amplamente utilizada para a obtenção de refratários, ferramentas de corte e componentes eletrônicos, devido este processo permitir a obtenção de peças com elevada produtividade. Além disso, a prensagem é extensamente utilizada pela indústria farmacêutica.

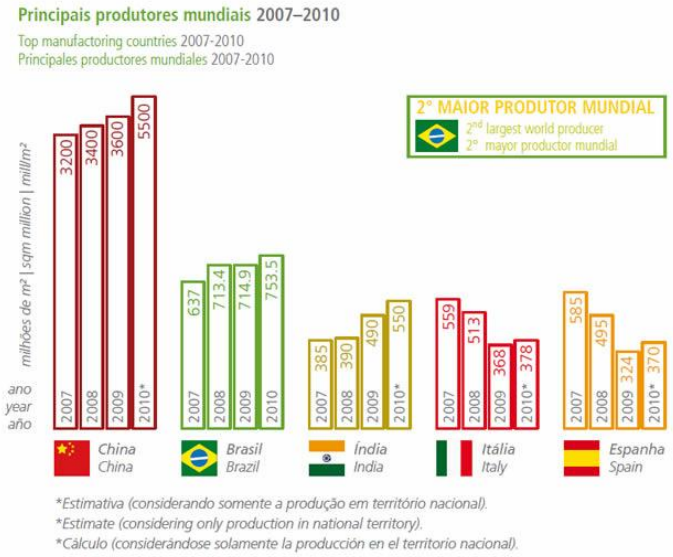


Figura 1- Principais produtores mundiais de revestimentos [1].

2. OBJETIVO

Estudar a interferência das variáveis de umidade relativa (10, 64 e 85%) e temperatura (5, 25 e 45°C) no processo de compactação de quatro pós comerciais granulados a base de alumina, este estudo visa determinar as melhores condições de processamento para se obter corpos homogêneos e com o mínimo possível de defeitos microestruturais.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Prensagem

A prensagem é um dos principais métodos utilizados durante o processo de fabricação de produtos cerâmicos. Consiste na aplicação de pressão em um material pulverizado, confinado no interior de uma matriz rígida ou de um molde flexível. A prensagem é dividida em três estágios: (a) preenchimento do molde ou da matriz, (b) compactação do pó e (c) extração da peça.

Os métodos mais comuns de prensagem são a prensagem uniaxial (figura 2) e a prensagem isostática (figura 3). Na prensagem uniaxial a compactação do pó é realizada em uma matriz, por aplicação de carga em um único eixo através de punções. A aplicação da carga pode ser unidirecional (quando somente um dos punções é movimentado no interior da matriz) ou bidirecional (quando ambos os punções movimentam aplicando a carga). A prensagem bidirecional é indicada para a compactação de peças de maior altura pois minimizam o gradiente de pressão (e portanto de densidade) que se forma durante a compactação, garantindo peças finais mais homogêneas.

Na prensagem isostática a compactação do pó ocorre dentro de um molde flexível, com a pressão aplicada por meio de um fluido pressurizado, e, portanto em todas as direções (prensagem isostática do tipo *wet-bag*), ou apenas na direção radial (tipo *dry-bag*). A prensagem isostática dessa forma reduz o gradiente de densidade da peça compactada [4-7].

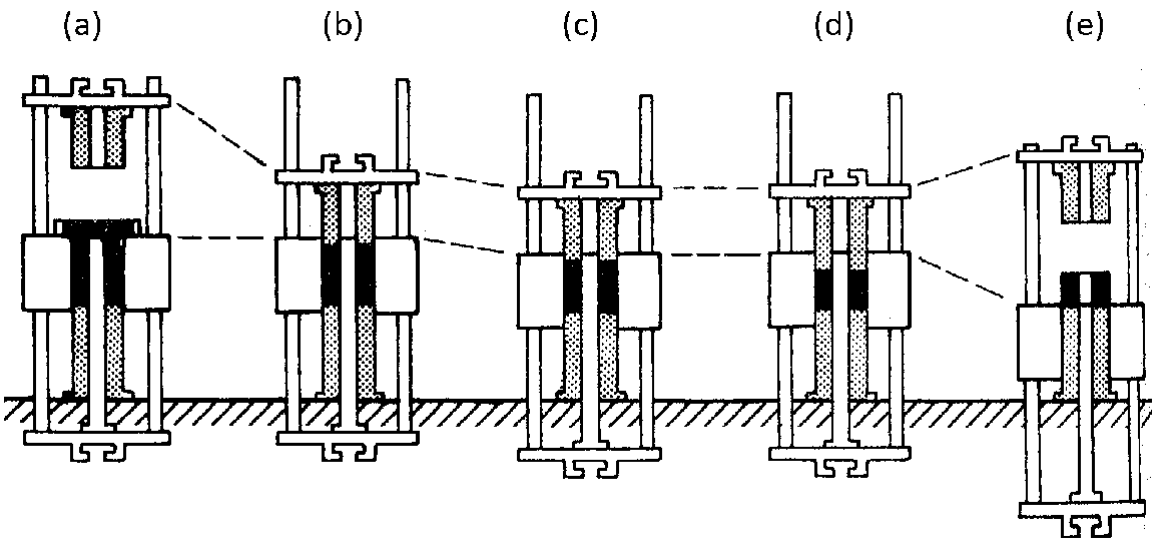


Figura 2 - Diferentes estágios da prensagem uniaxial, (a) preenchimento da matriz; (b) inicio da prensagem; (c) e (d) prensagem; (e) extração da peça [4,6].

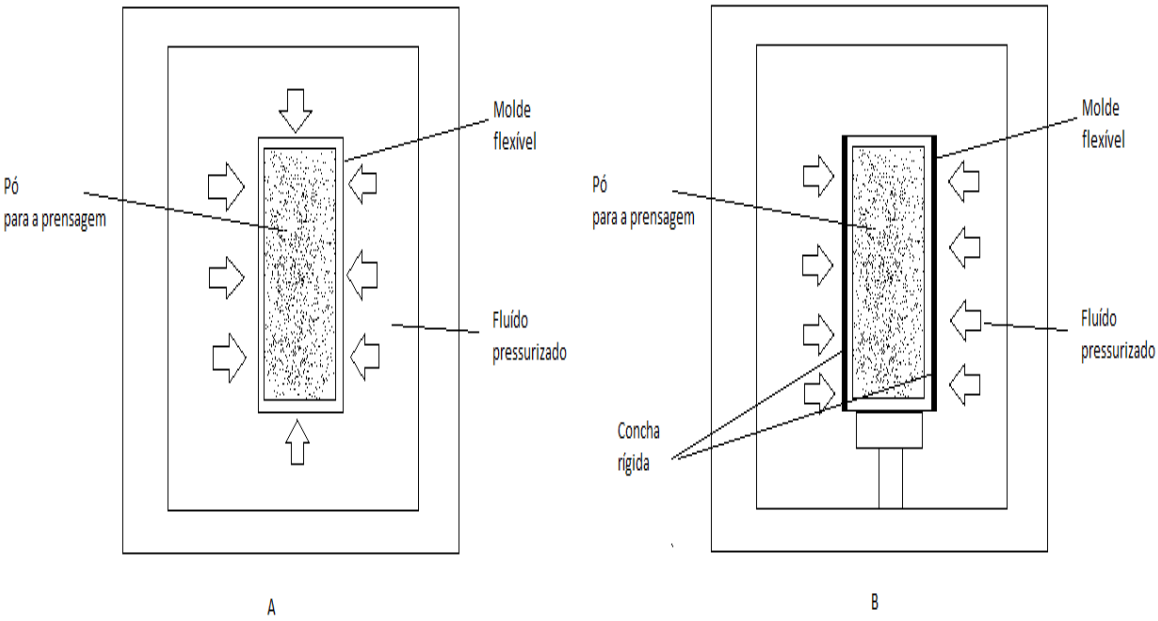


Figura 3 - Prensagem isostática, (a) wet bag; (b) dry bag [4-6].

3.2 Prensagem e principais defeitos

O processo de prensagem influencia a microestrutura e as propriedades dos materiais cerâmicos, pois é durante o mesmo que muitos defeitos podem ser introduzidos na peça a verde [8-10]. Os principais defeitos são poros (vazios), gradientes de densidade e micro trincas.

O surgimento destes defeitos está relacionado a diversos fatores envolvidos no processo de compactação, que vão desde a preparação da

matéria-prima, os aditivos orgânicos presentes, as características da pressão aplicada, até o projeto da matriz. Compreender como estes fatores interferem no processo é fundamental para que se possa minimizar ao máximo a população de defeitos na peça compactada [11-15].

3.3 Características dos grânulos

As partículas cerâmicas normalmente são submicrométricas, ou no máximo têm tamanho de alguns mícron. Isso acarreta em alguns inconvenientes para a conformação de peças por prensagem: estas partículas têm baixa fluidez, se aglomeram de forma irregular e apresentam baixo empacotamento. Com isso não se consegue automatizar o processo e a compactação perde uma de suas características mais atrativas, que é a elevada produtividade. Para contornar este problema estas partículas passam por um processo de granulação, com a formação de grânulos esféricos, homogêneos e regulares, de tamanho que chega a centenas de mícron. O principal método empregado para a obtenção do material cerâmico granulado é a secagem por spray-drying (figura 4), pela qual, uma suspensão aquosa de pós cerâmicos é pulverizada em uma câmara aquecida, ocorrendo à rápida evaporação da água e a formação de grânulos do pó cerâmico. Além da secagem da suspensão e da granulação, o processo permite a distribuição homogênea de aditivos que auxiliam no processo de compactação. As variáveis envolvidas na secagem por spray-dryer (umidade da suspensão, grau de defloculação, características da pulverização, temperatura de secagem, aditivos orgânicos etc.) afetam significativamente as características dos grânulos (distribuição de tamanho e fluidez, grau de deformação, densidade, resistência mecânica à deformação ou ao esmagamento, etc.) que por sua vez serão determinantes para o processo de prensagem [2,3].

3.3.1 Efeito do grau de defloculação da suspensão nas características do grânulo obtido por spray-dryer

Diversos estudos demonstram que as características da suspensão, particularmente o seu grau de defloculação, interferem significativamente nas características dos grânulos obtidos com a secagem desta suspensão por spray-dryer. De um modo geral, suspensões bem defloculadas, ao serem

submetidas à secagem por spray-dryer, originam grânulos contendo elevado empacotamento de partículas (podendo ou não ser ocos) e resistentes à deformação; por outro lado suspensões parcialmente defloculadas originam grânulos com baixo empacotamento de partículas (menos densos), e com pequena resistência a se deformarem.

Estas características dos grânulos interferem na qualidade do produto final: grânulos menos densos (obtidos a partir de suspensões menos defloculadas) são facilmente deformados, provocando a eliminação da porosidade inter-grânulos mais eficiente [16]. Os grânulos densos e mais resistentes por sua vez, dificultam a completa eliminação destes poros inter-granulares, que ao persistirem, darão origem a defeitos nos corpos sinterizados, reduzindo a resistência mecânica dos corpos. Takahashi e coautores [10] relacionaram de forma bastante contundente e ilustrativa esta relação: corpos sinterizados de nitreto de silício, obtidos pela compactação de grânulos mais densos e resistentes que apesar de apresentarem maior resistência à flexão obtiveram menor módulo de Weibull do que os corpos obtidos a partir de grânulos menos densos (mais facilmente deformáveis), sendo que isto pode ser explicado pela população de defeitos presentes nas peças.

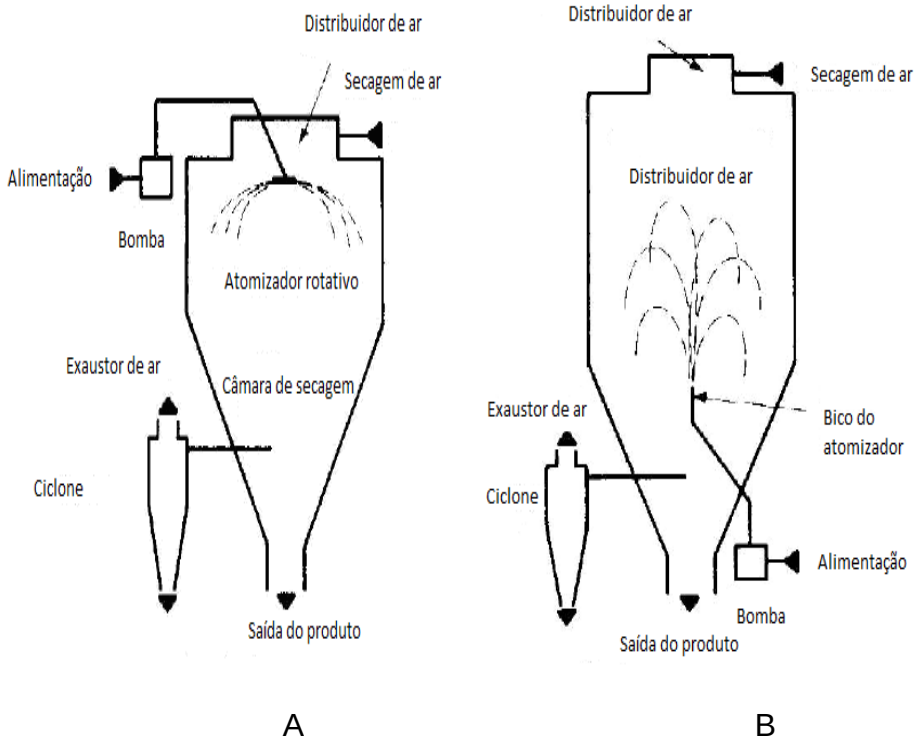


Figura 4 – Dois diferentes modelos de spray-dryer: (a) pulverização por atomizador rotativo e (b) pulverização por bico [4].

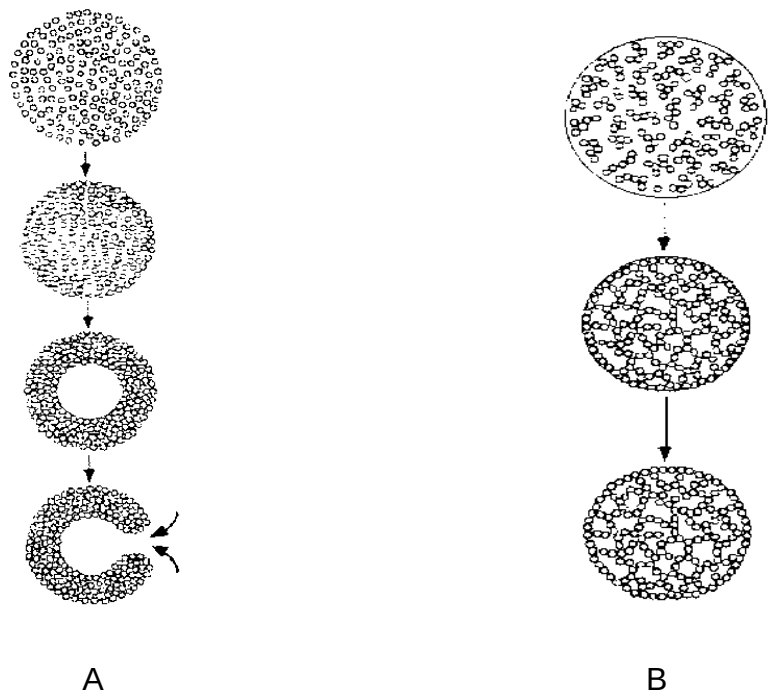


Figura 5 – Esquema sugerido por Reed e Walker para a formação de grânulos durante a secagem de ((a) suspensões defloculadas e b) por suspensões floculada [5].

3.3.2 Fluidez e preenchimento do molde

O preenchimento da matriz é um estágio fundamental no processo de prensagem. Os grânulos devem fluir de maneira adequada, de forma que o preenchimento da matriz seja uniforme e reprodutível, e que os grânulos possam se rearranjar e se acomodar proporcionando alta densidade solta (*loose density*), com a consequente redução do ar entre eles.

Muitos autores discutem como o tamanho dos grânulos afeta a fluidez, e a conclusão obtida pelos mesmos é que os grânulos maiores fluem melhor que os finos; porém a faixa de tamanho que os caracteriza como grossos ou finos varia de autor para autor [17-21].

A fluidez pode ser caracterizada pelo tempo que uma determinada massa do pó leva para escoar através de um funil padronizado (método conhecido como velocidade de fluxo). O Índice de Hausner e o ângulo de repouso também podem ser empregados para caracterizar a fluidez, porém são métodos menos sensíveis, apresentando resultados não reprodutivos.

O índice de Hausner é obtido pela razão entre a densidade vibrada (volume que o pó ocupa em um recipiente cilíndrico graduado após determinada vibração) e a densidade aparente (o volume do pó após a compactação).

O ângulo de repouso é obtido após certa quantidade de pó passar por um funil e formar um cone; quanto menor for o ângulo formado maior será a fluidez [22].

3.3.3 Densidade solta

É a densidade obtida com o pó fluindo livremente para preencher um recipiente. É uma importante medida de controle das características do granulado, pois determina a homogeneidade ao longo do corpo após a compactação [23].

3.3.4 Distribuição de tamanho de grânulos.

A distribuição granulométrica deve estar dentro de uma faixa de valores que permita o melhor empacotamento possível dos grânulos de modo que a densidade solta obtida seja otimizada e reprodutível. Na figura 6 é mostrado o caso particular de uma mistura bimodal, ou seja, com partículas de dois tamanhos (genericamente definidas como grossas e finas). Observa-se que o melhor empacotamento é obtido com a mistura de aproximadamente 40% de partículas finas e 60% de partículas grossas.

Se a densidade solta estiver abaixo da adequada pode haver elevada quantidade de ar aprisionada entre os grânulos, podendo provocar a geração de um tipo característico de defeito, a chamada delaminação; além disso, nos processos automatizados, a densidade a verde do compactado está diretamente relacionada à densidade solta e, portanto esta deve ser reprodutível [24].

Há alguns modelos teóricos que são aplicados para prever o empacotamento de partículas que são aplicados ao empacotamento dos grânulos, sendo os mais utilizados os modelos de Adreasen e de Alfred.

O modelo de Adreasen apresenta a distribuição de partículas de forma contínua, tendo como limitação levar em consideração as partículas (grânulos) de tamanho infinitamente pequenos. Já o modelo de Alfred considera um limite inferior de tamanho de partícula, sendo, portanto um caso específico do modelo de Andreasen.

As equações de Andreasen (equação 1) e Alfred (equação 2) são apresentadas a seguir [25]:

Eq.(1): $$CPFT = 100 * \frac{D^q}{D_L^q} = \frac{CPFT}{100} = \left(\frac{D}{D_L}\right)^q$$

Onde:

CPFT = porcentagem acumulada com diâmetro inferior a D;

D = diâmetro da partícula;

D_L = diâmetro da maior partícula;

D_S = diâmetro da menor partícula do sistema

q= módulo ou coeficiente da distribuição.

Eq.(2): $$\frac{CPFT}{100} = \left(\frac{D^q - D_L^q}{D_L^q - D_S^q}\right)$$

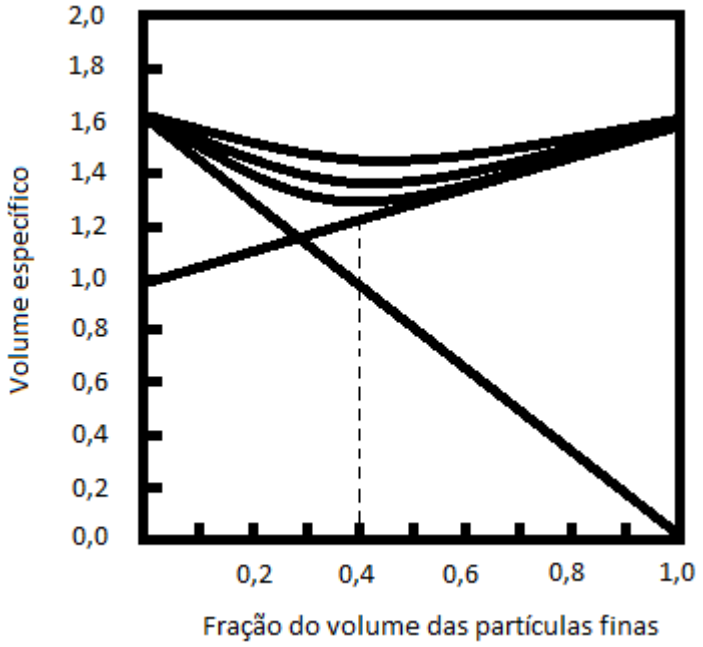


Figura 6 - A influência do empacotamento de partículas no volume da peça partindo-se de uma mistura bimodal de partículas (finas e grossas) [26].

3.4 Aditivos orgânicos

Alguns componentes orgânicos são adicionados à suspensão cerâmica, antes da secagem por spray-dryer; estes aditivos são distribuídos homogeneamente entre os grânulos e desempenham funções específicas:

Os ligantes são adicionados para conferir resistência mecânica às peças compactadas (resistência mecânica a verde) para que estas possam ser manuseadas sem que fraturem; os plastificantes atuam reduzindo a temperatura de transição vítrea (Tg) do ligante; os lubrificantes reduzem o atrito entre as partículas ao se deslocarem umas em relação às outras e destas com

a parede do molde durante a prensagem, e assim minimizam o gradiente de pressão ao longo da peça.

Tg é a temperatura que limita o comportamento reológico dos polímeros. Durante o resfriamento, na temperatura de transição vítrea o ligante passa do comportamento elástico para o comportamento visco-elástico. Se estiver a uma temperatura abaixo de Tg, a cadeia polimérica é rígida, com baixa mobilidade e flexibilidade; porém, se estiver acima de Tg, estas cadeias se tornam flexíveis e deformáveis, com elevada mobilidade. Desta maneira, durante a prensagem, se estiver abaixo de Tg, o ligante se torna um obstáculo à compactação, pois suas cadeias dificultam a movimentação e o deslizamento das partículas sob pressão; acima de Tg, com suas cadeias flexíveis, não oferece mais resistência à movimentação das partículas e os grânulos podem ser deformados ou fraturados com maior facilidade, sob a aplicação de menores valores de pressão [27-32].

3.4.1 Ligantes

Os ligantes, como já dito, têm permitindo que peças compactadas possam ser manuseadas (e em certos casos, inclusive usinadas) antes da sinterização. Os ligantes são polímeros com natureza higroscópica e um dos mais utilizados é o álcool poli vinílico, conhecido como PVA [33-35].

Durante a prensagem é adequado que o ligante seja suficientemente deformável para permitir que o grânulo se deforme e quebre totalmente [36].

O PVA tem a tendência à baixa solubilidade na água e durante a secagem por spray-dryer pode ficar acumulado na superfície dos grânulos em formação, criando uma camada rígida externa do grânulo; como consequência, durante o processo de compactação o grânulo apresentará maior resistência à deformação, com a tendência a formação de um maior número de defeitos [27, 35,37-42].

Segundo Uematsu et.al, ligantes contendo o grupo funcional poli-acrílico são capazes de evitar a formação da camada rígida citada anteriormente. Em um dos seus trabalhos, é feita a comparação entre o PVA, que é absorvido fracamente na superfície das partículas de alumina e o PAA (ácido poli-acrílico), cuja adsorção às partículas de alumina é maior, e, portanto tende a

apresentar menor segregação. Os resultados obtidos mostraram que os grânulos contendo PAA apresentaram comportamento mais adequado durante a compactação [40].

3.4.2 Plastificantes

Os plastificantes são utilizados com o propósito de reduzir a Tg do ligante. São polímeros com estrutura molecular parecida com as dos ligantes, sendo adicionados na mistura durante o processo de spray-drying.

Os plastificantes penetram na estrutura molecular do ligante sendo distribuídos ao longo da cadeia polimérica deste, reduzindo a força de Van der Waals entre as moléculas e tornando o ligante mais flexível.

O PEG (polietileno-glicol) é um dos polímeros mais utilizados como plastificante. Sua Tg, abaixo de 0°C, apresenta ótimos resultados para a prensagem à temperatura ambiente. A natureza higroscópica torna este aditivo sensível à umidade relativa do ar, sendo que esta deve ser levada em consideração para a prensagem [36, 41-45].

3.4.3 Lubrificantes

Os lubrificantes são adicionados à suspensão antes da etapa de secagem por spray-dryer. Sua função não é apenas de reduzir o atrito entre os grânulos, mas entre estes e a parede interna da matriz (tanto durante a conformação quanto na etapa de extração da peça) [21].

Os lubrificantes mais utilizados são o ácido esteárico e os ácidos graxos.

3.4.4 Efeito da umidade relativa

A umidade relativa exerce um efeito significativo na prensagem de pós cerâmicos, pois os ligantes utilizados são higroscópicos e adsorvem moléculas de água em suas cadeias, reduzindo as forças de van der Waals entre as moléculas, que se tornam mais flexíveis. Em suma, a presença de umidade provoca a redução de Tg do ligante, pois as cadeias deste se tornam flexíveis em temperaturas menores [46-50].

Nas figuras 7 e 8 são apresentados dois gráficos: o primeiro mostra a redução da Tg do PVA em função da adição de plastificante (PEG); observa-se que a Tg do PVA é reduzida de 70 °C para 40 °C com a adição de 7% de glicerol. Já na figura 9 pode-se observar o efeito conjunto da umidade e do plastificante: sob umidade relativa de 17,7% a Tg do PVA já se encontra na temperatura ambiente; a adição de 5% de glicerol reduz ainda mais essa temperatura, que fica próximo a 0 °C.[49].

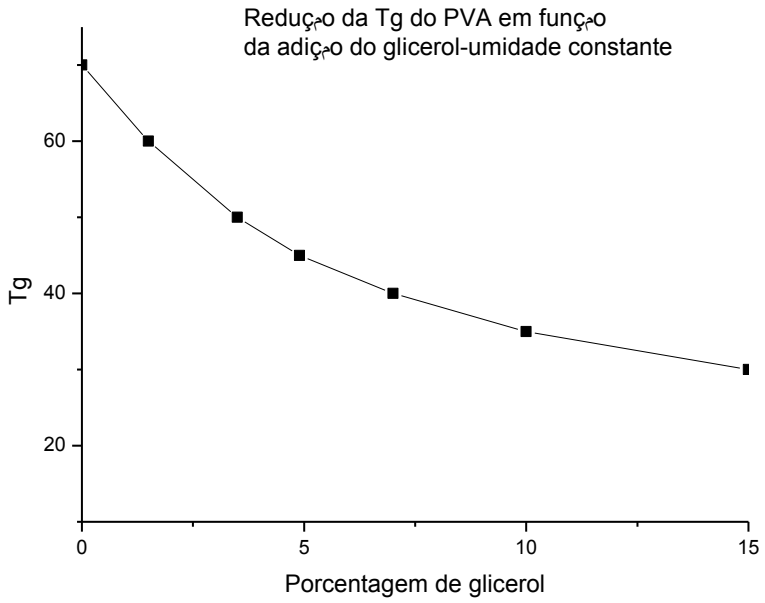


Figura 7 Redução da Tg do PVA em função da porcentagem de glicerol, sob umidade relativa constante [49].

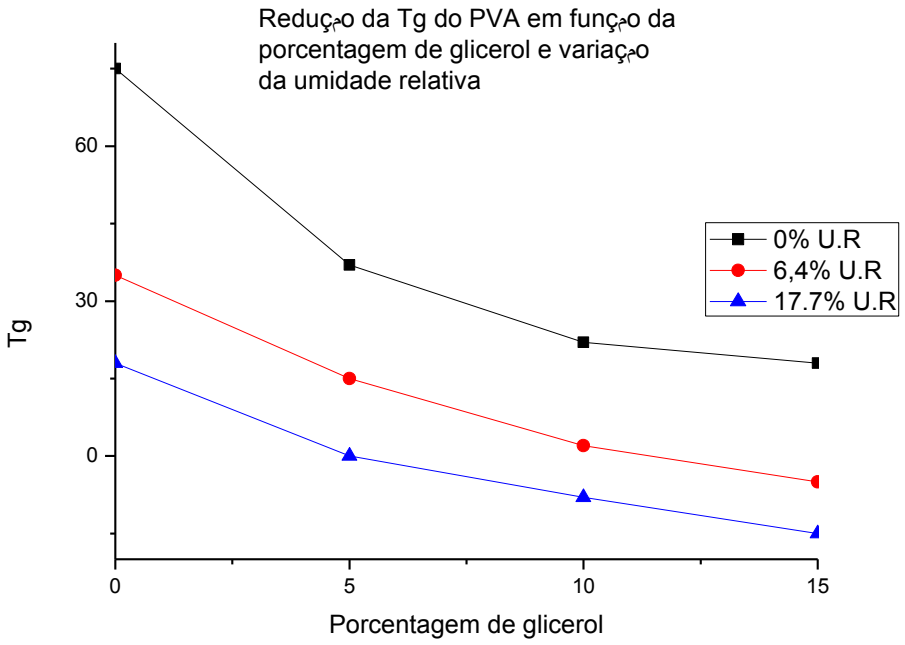


Figura 8 - Redução da Tg do PVA em função da porcentagem de glicerol com variação da umidade relativa [49].

3.5 Comportamento do material durante a prensagem

Os gráficos conhecidos por “curvas de compactação”, relacionando a densidade relativa em função da pressão aplicada permitem caracterizar o comportamento dos materiais durante a compactação. É possível analisar o comportamento dos grânulos quanto à sua deformação, determinar o ponto de fratura e o desenvolvimento da microestrutura (redução da porosidade intergranular e intragranular). Na figura 9 é apresentada uma curva de compactação, identificando as principais características da mesma.

Estas curvas permitem a identificação de três estágios distintos da compactação, com a densidade relativa em função do logaritmo da pressão aplicada:

No primeiro estágio da compactação ocorre o rearranjo dos grânulos podendo notar-se uma pequena variação da densidade relativa. O seu término ocorre com a pressão que inicia a fratura ou deformação plástica dos grânulos, sendo esta pressão identificada como ponto de escoamento (Py); esta pressão pode ser determinada graficamente como sendo aquela na qual ocorre a inflexão da curva de compactação.

O segundo estágio é identificado pelo aumento da densidade e quebra dos grânulos, ocorrendo então o preenchimento dos espaços vazios e a redução da porosidade intergranular (porosidade entre os grânulos).

O ponto que separa o segundo do terceiro estágio é conhecido como ponto de junção (Pj), e neste têm-se a redução quase total da porosidade intergranular, havendo no final deste um pequeno aumento da densidade. Este aumento é devido à redução da porosidade intragranular, ou seja, a porosidade interna dos grânulos [50-54].

A figura 9 mostra os três estágios e também os pontos de escoamento (onde ocorre a quebra dos grânulos - py) e de junção (transição do segundo para o terceiro estágio - pj), e a figura 10 mostra o desenvolvimento da densidade durante o processo de prensagem.

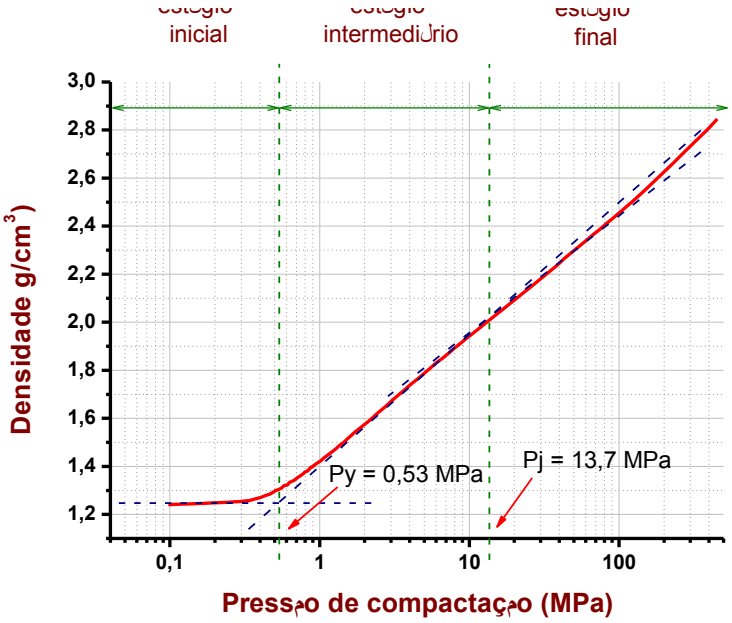


Figura 9 - Exemplo de curva de compactação indicando algumas características que podem ser identificadas, como py e pj [4].

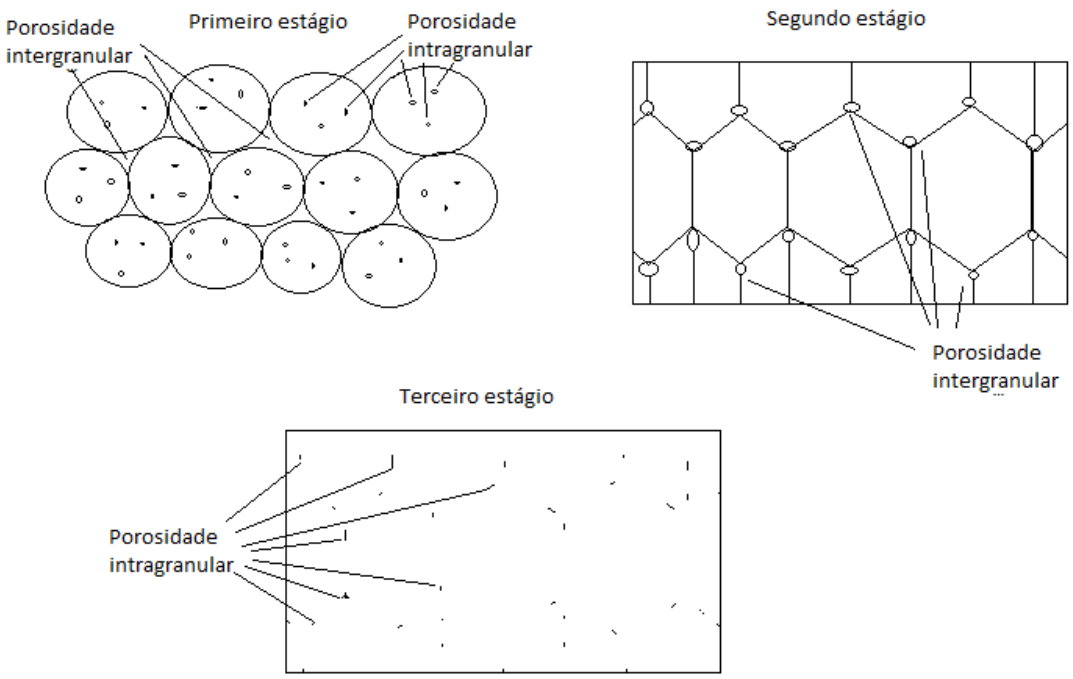


Figura 10 - Evolução da porosidade inter e intragranular durante os três estágios de compactação [4].

3.6 A etapa de extração

Durante a prensagem ocorre o acúmulo de energia elástica entre o segundo e o terceiro estágio de compactação, aumentando consideravelmente neste último, o que pode ocasionar defeitos na peça.

A energia elástica começa a ser dissipada a partir do instante em que a carga aplicada no material granulado cessa e a peça é extraída, havendo um pequeno aumento de suas dimensões.

O efeito do aumento das dimensões da peça após a extração é conhecido como expansão de extração e ocorre tanto na direção de aplicação da carga como também na perpendicular a esta. Este efeito é importante, pois facilita a extração da peça do punção, mas quando as variações nas dimensões são excessivas, a mesma pode vir a ser danificada.

Os motivos que podem levar ao aumento excessivo da expansão de extração são: (a) carga aplicada para a compactação superior ao que processo necessita; (b) elevada concentração de aditivos; e (c) compactação abaixo da Tg do ligante [46,48].

3.7 Gradientes de tensão e de densidade

A qualidade das peças a verde é limitada tanto pela presença de gradientes de densidade quanto pelos defeitos nas mesmas.

Quando um pó conformado dentro de uma matriz é submetido à aplicação de uma carga estática, o mesmo comporta-se como um sólido plástico e a carga não é transmitida integralmente pelo material.

O motivo pelo qual a carga não é distribuída igualmente por toda a peça é explicado pelo atrito, que está presente não só entre as paredes internas da matriz e o pó, como também entre os grânulos e entre as partículas.

O atrito gerado entre as paredes internas da matriz e o pó, e também nos pontos de contato entre os grânulos, afeta a maneira como a pressão é distribuída ao longo da peça em formação, originando os gradientes de tensão e consequentemente de densidade da peça [48,54-59].

A figura 11 mostra curvas de nível relacionadas à densidade, numa compactação uniaxial e unidirecional; fica evidente a atenuação da carga transmitida ao longo do eixo de aplicação da mesma. Este gradiente de densidade provoca, durante a sinterização, retração diferenciada na peça, criando tensões internas e podendo chegar á formação de trincas que comprometerão sua utilização. A figura permite também constatar a redução deste gradiente caso a compactação seja bidirecional, e também indica a limitação dimensional de peças a serem compactadas, já que quanto maior a relação altura/diâmetro, maior o gradiente de densidade.

A figura 12 mostra o mesmo fenômeno descrito anteriormente, com a intensidade da pressão diminuindo devido à perda de energia causada pelo atrito entre os pontos de contato dos grânulos, entre as partículas e entre estas e as paredes do molde.

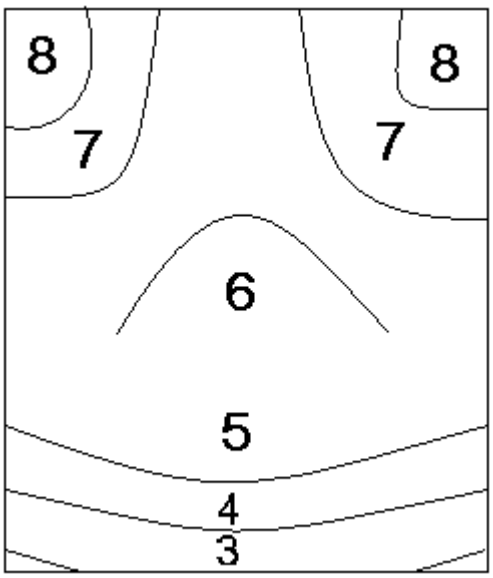


Figura 11 - Representação dos gradientes de densidade [4,6].

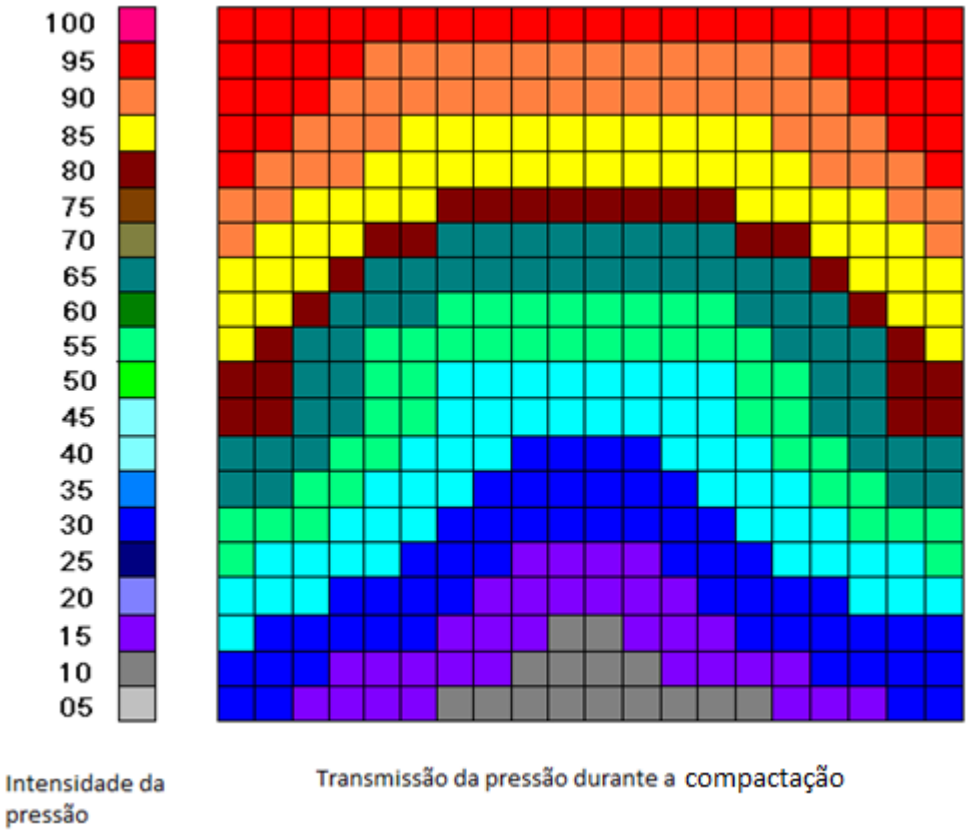


Figura 12 - Intensidade da pressão ao longo da peça em formação [4,60-62].

3.8 Resistência mecânica e métodos de sua avaliação

A resistência mecânica é uma propriedade física que indica o quanto um material pode suportar de tensão até que ocorra a fratura. O termo resistência mecânica a verde é designado para os materiais que ainda não foram sinterizados.

É importante que o teste utilizado seja especificado para a determinação da resistência mecânica, pois os valores da tensão quando ocorre à fratura variam para cada tipo de teste (compressão ou flexão).

O módulo de ruptura é a definição mais corriqueira para designação da resistência mecânica de materiais frágeis, e pode ser obtido através do ensaio de flexão (três ou quatro pontos – figura 13) com corpos de prova em formato de barra. Este ensaio é caracterizado pela facilidade de produção dos corpos de prova bem como rapidez com que são feitos os ensaios.

Durante este ensaio as barras são flexionadas até que a fratura ocorra. A superfície da barra na qual é aplicada a carga, neste caso a superfície superior é submetida à compressão enquanto que a superfície oposta é submetida à tração.

A desvantagem do ensaio de flexão é que a resistência à flexão máxima encontrada pode ser maior que o real limite de resistência, pois durante o ensaio, o volume da barra que está realmente submetida à tensão de tração máxima é pequeno em relação ao volume total do corpo de prova.

O ensaio de tração é bastante utilizado para materiais metálicos, mas torna-se praticamente inviável para materiais cerâmicos devido estes materiais apresentarem pouca deformação elástica. Isso levou ao desenvolvimento de ensaios distintos para a determinação da resistência mecânica desta classe de material.

O ensaio de compressão diametral para determinação indireta da resistência à tração (RT) foi desenvolvido por Carneiro e Barcellos [63] para concreto-cimento, ficando conhecido internacionalmente como “brazilian test”. Consiste na aplicação de duas forças concentradas e diametralmente opostas de compressão em um cilindro que geram, ao longo do diâmetro solicitado, tensões de tração uniformes perpendiculares a este diâmetro [51,60,63-66].

O ensaio de compressão diametral (figura 14) apresenta algumas vantagens em relação ao ensaio de flexão: as trincas dos corpos de prova não atuam como concentradores de tensão durante o ensaio (trincas durante o ensaio de flexão multiplicam a tensão), a tensão de tração é constante ao longo do corpo-de-prova e a tensão compressiva é superior à de tração. Assim os valores obtidos são mais confiáveis.

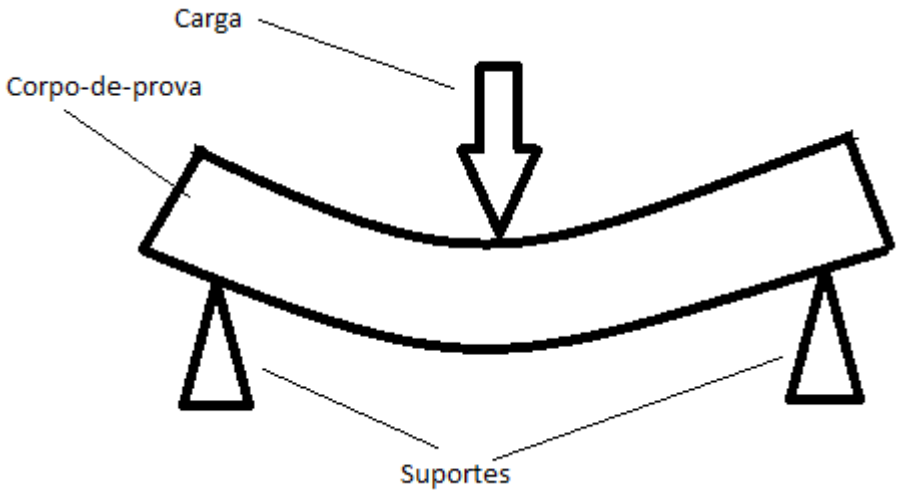


Figura 13 - Ensaio de flexão [60].

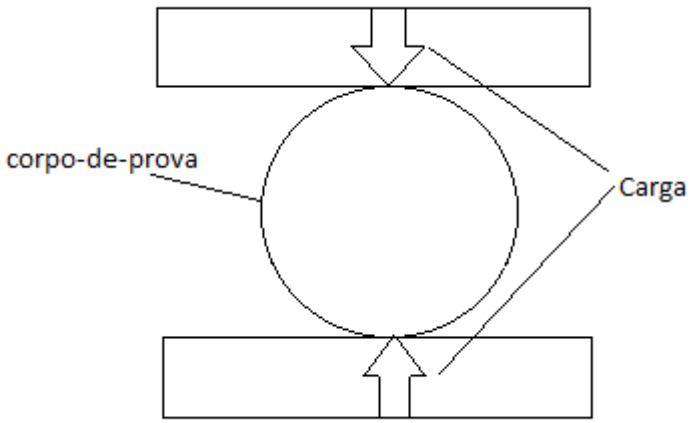


Figura 14 – Ensaio de compressão diametral [60].

3.9 Distribuição de Weibull

A distribuição de Weibull representa um modelo adequado para uma lei de falhas, sempre que o sistema for composto de vários componentes e a falha seja essencialmente devida a “mais grave” imperfeição ou irregularidade dentre um grande número de imperfeições do sistema.

A distribuição de Weibull foi desenvolvida por Ernest Hjalmar Wallodi Weibull (1887-1979), que em 1939 apresentou o modelo de planejamento estatístico sobre fadiga de material. Sua aplicação permite obter parâmetros significativos da configuração de falhas através de representações gráficas simples. Apresenta uma característica diferente das demais distribuições de probabilidade podendo ser utilizada como modelo de riscos proporcionais.

A função densidade de probabilidade pode ser obtido pela seguinte expressão:

$$F(t|\mu,\beta\ ) = \frac{\beta}{\mu^{\beta}} * t^{\beta-1} exp^{[-\left(\frac{t}{\mu}\right)^{\beta}]}$$

μ: parâmetro de escala (intervalo de tempo entre to e t no qual ocorrem aproximadamente 63% das falhas)

β: Determina o formato da curva da função densidade de probabilidade [67,68].

A resistência à tração de cerâmicas está relacionada com a distribuição e tamanho dos defeitos presentes na microestrutura das mesmas, assim como da probabilidade desses defeitos estarem sujeitos a uma tensão crítica que leve à ruptura da peça cerâmica.

A estatística de Weibull é aplicada para a determinação da probabilidade acumulada de fratura de uma amostra cerâmica quando submetida à tração, e através do módulo de Weibull é possível obter informações a respeito da reprodutibilidade e confiabilidade dos resultados.

$$P = 1 - \exp\left(-\frac{V}{Vo} * \left(\frac{\sigma - \sigma u}{\sigma o}\right)\right)^{m}$$

Onde:

P=probabilidade de fratura

Vo=volume padrão

σo= parâmetro de ajuste

σu = Tensão abaixo da qual a probabilidade de fratura é zero

V = volume ensaiado do material

m = módulo de Weibull

σ = Tensão de fratura do material.

Quanto menor for o módulo de Weibull mais o material estará susceptível a falhas, do contrário a probabilidade de falha estará em um estreito intervalo, ou seja, quanto maior for m, maior será a confiabilidade da peça cerâmica devido à dispersão das tensões de ruptura medidas ser menor.

O valor de m e σo dependem das condições de obtenção da amostra, ambiente, tratamento térmico e superficial, sendo estes parâmetros responsáveis pelo espalhamento dos resultados experimentais em torno de uma média [69,70].

A estimativa dos parâmetros de Weibull de um ensaio contendo n amostras pode ser determinada por meio da regressão entre a probabilidade acumulada de fratura P e os valores obtidos experimentalmente das tensões de fratura. É necessário a utilização de uma estimativa para P que pode ser obtida por:

$$P = i/(n+i)$$ [71]

4 MATERIAIS E METÓDOS

4.1 Materiais

Neste trabalho foram estudadas quatro diferentes composições cerâmicas, na forma de grânulos secos em spray-dryer, a base de alumina. Dois destes pós, aqui codificados como A8 e A15, apresentam formulação idêntica, tanto no que se refere às matérias-primas (composição contendo 92% em massa de Al_2O_3, ρ = 3,90 g/cm^3 – calculada pela regra das misturas), quanto aos aditivos orgânicos (1,0% em peso de PVA – álcool polivinílico e 2,0% em peso de PEG- polietileno glicol 6.000), mas com diferentes distribuições de tamanhos e densidade de grânulos (suspensões iniciais com diferente grau de floculação); os outros dois pós, aqui codificados como AZ1 e AZ2, fruto das diferentes condições de preparação, apresentam idêntica formulação de matérias-primas (composição contendo 92% em massa de Al_2O_3 e 5% de ZrO2, ρ = 4,00 g/cm^3 – calculada pela regra das misturas), mas diferentes composições de aditivos orgânicos, a saber: porcentagem em peso AZ1: 1,5% PEG 6.000 + 2% PEG 20.000, e AZ2: 2% PVA + 1,5% PEG 6.000 + 0,5% PEG 20.000.

Estes pós foram caracterizados quanto à fluidez e densidade solta (Hall Flowmeter AcuPowder International, LLC, segundo a norma ASTM B 213-3 e B-873-01), quanto à distribuição de tamanho de grânulos (por retenção em peneiras) e morfologia (por estereoscópio óptico).

4.2 Caracterização dos pós

Os pós foram caracterizados quanto à fluidez, ensaios de densidade batida, distribuição granulométrica e formato dos grânulos.

4.2.1 Fluidez dos pós

Os pós estudados foram submetidos ao ensaio de fluidez e medida de densidade solta utilizando-se o equipamento Hall Flowmeter (AcuPowder International, LLC), de acordo com a norma ASTM B 213-3 e B-873-01.

O ensaio consiste em se medir o tempo necessário para que 50g do material possa escoar por um funil padronizado (figura 15), sendo coletado em um copo de volume conhecido.

Com a medida da massa do copo completamente preenchido com o pó pode-se obter a densidade solta. Foram realizados ao menos três diferentes ensaios de fluidez e densidade solta para cada composição.

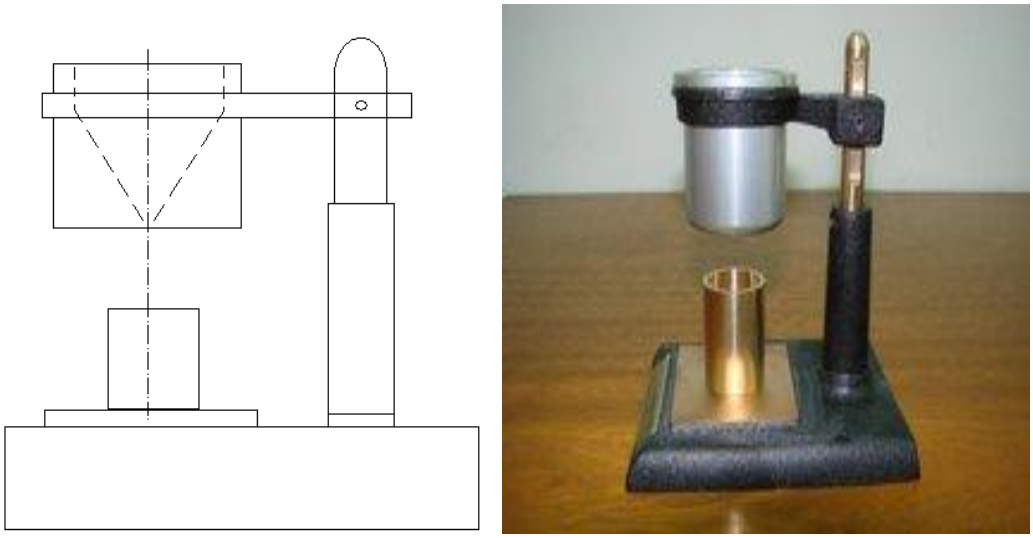


Figura 15 - Flowmeter.

4.2.2 Ensaio de densidade batida

Por meio de um funil, 100g do material granulado fluiu livremente em uma proveta graduada. Após o preenchimento da proveta, a partir do volume ocupado, pode-se calcular a densidade solta; foram então realizadas 50 batidas na proveta, de modo a aumentar a densidade do material por meio de rearranjo dos grânulos. A nova densidade atingida é a densidade batida (tape density), sendo realizados no mínimo três medidas (ensaios) para cada pó.

Figura 16 – Montagem experimental para ensaio de densidade batida.

4.2.3 Distribuição granulométrica

A distribuição de tamanho dos grânulos foi obtida utilizando-se um conjunto de peneiras com abertura de 60, 80, 100, 150, 200 e 270 mesh, foi passado em torno de 100g do material granulado, com vibração durante 1 h. Após esse procedimento, a quantidade de massa retida em cada peneira foi pesada, determinando-se assim a distribuição de tamanho de grânulos. Foram realizados ao menos três diferentes ensaios para cada composição.

4.2.4 Caracterização do formato dos grânulos

Os diferentes pós foram observados em uma lupa estereoscópica, para avaliação da morfologia dos grânulos, bem como as diferentes faixas de tamanho (separadas por peneiramento).

4.3 Variáveis de compactação

As variáveis estudadas foram a umidade relativa dos pós e temperatura de compactação.

4.3.1 Condicionamento do pó para prensagem – umidade.

Para avaliar o efeito da umidade relativa no comportamento dos pós durante a prensagem, os mesmos foram mantidos em ambiente fechado com umidade relativa controlada de 10%, 64% e 85% por tempos superiores a 36 h, para o controle destes valores um higrômetro era colocado dentro do dessecador em que estavam os pós. Para chegar a estes ambientes com

umidade relativa controlada, foram preparadas soluções saturadas de sais, NH_4NO_3 e KCl que deixaram o ambiente com 64% e 85% de umidade respectivamente [72]; para manter a umidade relativa em 10 % utilizou-se sílica gel.

4.3.2 Condicionamento do pó para prensagem – temperatura.

Para se avaliar o efeito da temperatura no comportamento dos grânulos durante o ensaio, o sistema já preparado para compactação (matriz com diâmetro 12 mm, contendo pó em sua cavidade e punções) foi mantido por 2 h a 5C° (em refrigerador doméstico), a 20C° (temperatura ambiente controlada) e a 45C° (em estufa). Essas temperaturas foram estipuladas levando-se em conta a Tg do ligante. Após este tempo de equilíbrio, o conjunto é levado imediatamente para o ensaio de compactação na máquina de ensaio universal.

4.4 Ensaios de compactação

A compactação foi realizada em uma máquina de ensaios universal, marca INSTRON, modelo 4400R, eletromecânica, com capacidade máxima de 10 MPa, aplicação unidirecional-uniaxial de carga, acionamento do travessão por dois parafusos sem-fim, controlada pelo software INSTRON Series IX.

Para a realização de todos os ensaios foi aplicada preliminarmente uma camada de ácido esteárico diluído em acetona na superfície interna da matriz e nas faces dos punções que tem a função de lubrificante.

O pó é retirado do recipiente com umidade controlada sendo imediatamente depositado na matriz; o punção é colocado sobre o pó e o conjunto é mantido por duas horas no ambiente com temperatura controlada. Após esse procedimento tem início a compactação na máquina de universal de ensaios. O travessão foi movimentado com velocidade controlada, sendo esta de 2 mm/min. com carga subindo progressivamente até atingir 400 MPa.

Após a carga máxima ser alcançada, mantém-se o sistema sob esta carga por um minuto, sendo então realizado o procedimento de extração do compactado.

4.4.1 Efeito da velocidade de compactação nas curvas de densidade

Utilizando o pó A8 foram feitos estudos em diferentes velocidades de aplicação de carga (2; 5; 10; 20 e 50 mm/min.).

4.4.2 Determinação da deformação elástica do sistema durante a compactação

Ao se realizar um ensaio de compactação deve-se considerar que o sistema composto por máquina de ensaios, matriz e punções têm pequenas folgas e sofre deformação elástica. Se estas folgas e deformações elásticas não forem levadas em consideração, serão obtidos valores de deslocamento relativos à compactação maiores do que realmente são. Para a quantificação das folgas e deformação elástica o conjunto matriz e punções foi submetido a ensaio de compactação similar ao empregado no estudo, sem a presença de pó cerâmico. Dessa forma o deslocamento do travessão da máquina registrado em função da pressão aplicada é relacionado à deformação elástica do sistema [73].

4.5 Caracterização dos compactados

4.5.1 Análise dos compactados por porosimetria Hg

Para analisar o efeito da umidade e da temperatura no comportamento dos pós sob compactação foram realizados ensaios de compactação em pressões intermediárias (de 1 a 15 MPa), sendo que os corpos de prova obtidos foram analisados por porosimetria de mercúrio. Dessa forma pode-se observar a evolução dos poros intra e inter-granulares com a pressão aplicada, podendo-se inclusive determinar a faixa de pressão na qual os poros inter-granulares são eliminados.

O equipamento no qual foram realizados os ensaios foi o porosímetro: Autopore lll micromeritics.

4.5.2 Caracterização do compactado por microscopia eletrônica

Superfícies de fratura (recobertas com fina camada de ouro) de amostras obtidas com a aplicação de pressões de 5; 7,5 e 10 MPa foram observadas em microscópio eletrônico de varredura, para se avaliar o comportamento dos grânulos quanto à deformação sob pressão.

As imagens foram obtidas através do equipamento: MEV PHILIPS MICROSCOPE CONTROL XL30 e o software PHILIPS XL30.

4.5.3 Medida de resistência à compressão

A resistência mecânica a verde dos corpos de prova (pastilhas de diâmetro 12 mm (compactados sob diferentes condições foi, avaliada por ensaios de compressão diametral, realizados na INSTRON 4400R com velocidade de descida de travessão de 0,5 mm/min.

Para estes ensaios foram preparados conjuntos com 30 corpos-de-prova com os pós A8 e A15, com carga de 100 MPa, temperatura de 25°C e umidade relativa de 64%. Também foi preparada a mesma quantidade de corpos-de-prova para os mesmos pós, porém com carga de 200 MPa, temperatura e umidade de 5°C e 10% de umidade relativa; 25°C e 64% de umidade relativa; 45°C e 85% de umidade relativa.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Determinação da velocidade de compactação para a compactação

Com os dados obtidos foram feitas curvas de compactação com a densidade a verde em função do logaritmo da pressão; os resultados mais satisfatórios foram os dos ensaios de 2 mm/min., pois os demais pós tiveram uma variação considerável na densidade inicial e no ponto de quebra dos grânulos (figura 17).

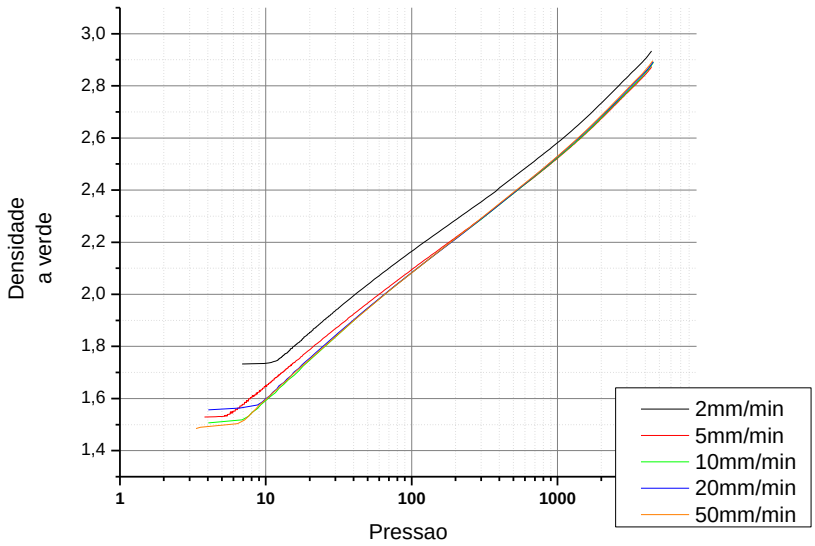


Figura 17- Curvas de compactação obtidas pela variação de velocidade.

5.2 Determinação da deformação elástica do sistema durante a compactação

Na figura 18 é apresentada a curva resultante da deformação elástica, assim como o ajuste polinomial de quarto grau que se mostrou adequado para representa-la.

O polinômio apresentado abaixo foi utilizado para corrigir as curvas de compactação obtidas:

$$Y = 0{,}00624 + 4{,}03275E\text{-}4\ X - 9{,}11871E\text{-}8\ X^2 + 2{,}05031E\text{-}11\ X^3 - 1{,}65149E\text{-}15\ X^4$$

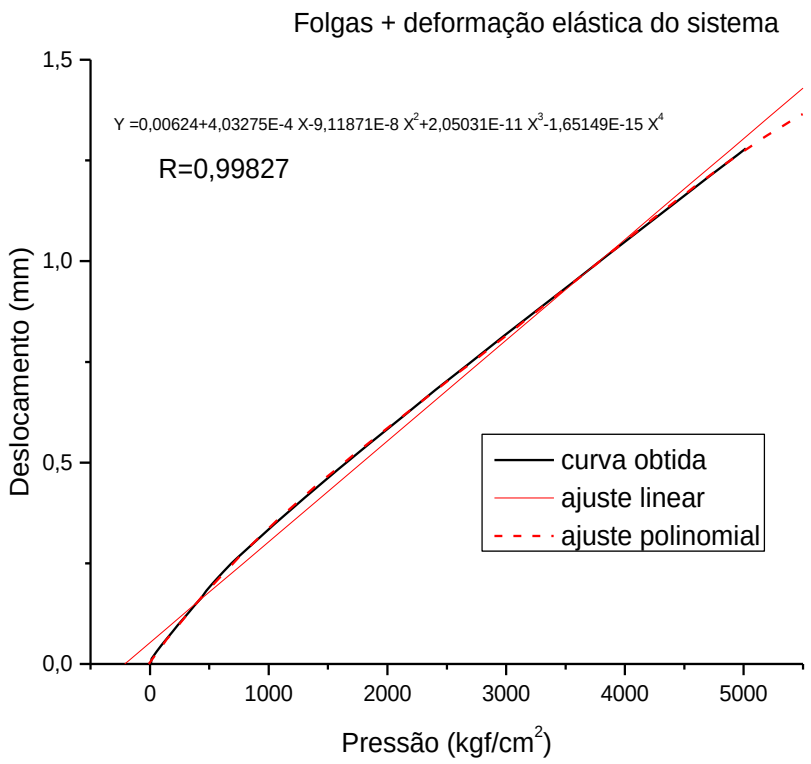


Figura 18 - Deslocamento do travessão em função da carga aplicada.

5.3 Caracterização estereoscópica

A caracterização dos grânulos através da lupa estereoscópica permite a obtenção de informações a respeito da morfologia, esfericidade, defeitos e tamanho dos grânulos. As mesmas poderão ser úteis para explicar os processos posteriores.

As micrografias dos pós A8, A15, AZ1 e AZ2 obtidas através do estereoscópio modelo Nikon SMZ800 e câmera Nikon Digital câmera DXM1200F, são apresentadas na figura 19.

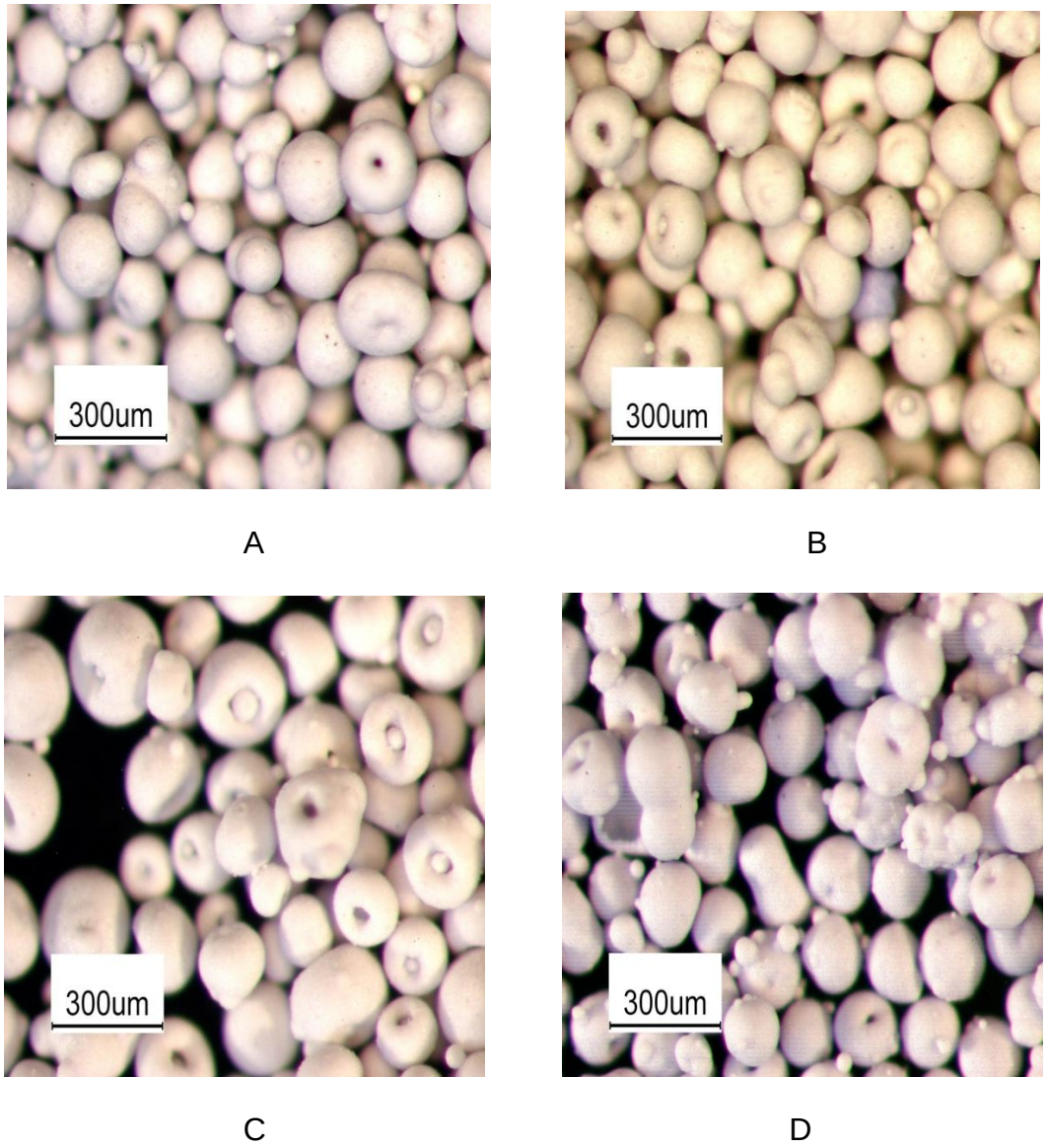


Figura 19 - imagens obtidas pela lupa estereoscópica: (A) Pó A8; (B) Pó A15; (C) Pó AZ1; (D) Pó AZ2.

Pode ser observado nas micrografias que em todos os pós há grânulos com o formato “donuts”, (termo utilizado na literatura para designar este tipo de grânulo)[4]. Segundo a literatura, grânulos com formato “donuts” tendem a apresentar maior resistência ao esmagamento por serem mais densos, com partículas aglomeradas de forma mais compacta. Por terem essa cavidade ou vazio podem provocar o surgimento de defeitos.

Observa-se ainda a presença de alguns grânulos que apresentam diferente tonalidade de cor (na figura 19 B); uma possível explicação para isso, não confirmada até o momento, é que estes grânulos contenham maior

quantidade de fase orgânica, o que pode interferir nas suas características mecânicas. Além disso, esta maior concentração localizada de orgânicos pode originar um defeito quando da eliminação térmica do ligante.

Os grânulos da composição AZ2 apresentam em sua superfície grânulos bem menores conhecidos como grânulos satélites em maior quantidade do que as demais composições. A presença destes satélites tende a dificultar a fluidez e o empacotamento dos pós; entretanto, isso não foi observado neste estudo, como será descrito a seguir.

5.4 Distribuição granulométrica

A distribuição de tamanho é um fator importante que interfere na fluidez e empacotamento dos grânulos durante o preenchimento da matriz para a prensagem.

A distribuição do tamanho de grânulos obtida por retenção em peneira pode ser vista na figura 20.

Os pós A15 e AZ1 apresentaram uma distribuição de tamanho bem próxima enquanto que AZ2 apresenta a distribuição mais larga e A8 teve a distribuição mais estreita e de grânulos maiores.

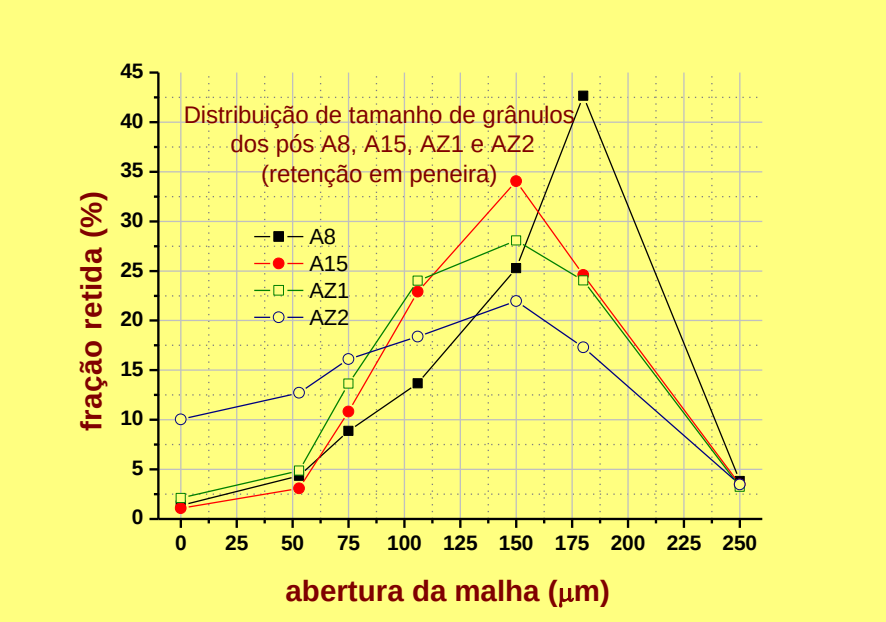


Figura 20 - Distribuição do tamanho de grânulos dos pós utilizados neste estudo por retenção em peneiras.

5.5 Fluidez dos pós

A tabela 1 apresenta os resultados obtidos com os ensaios de fluidez dos quatro pós estudados. Estes resultados representam a média de pelo menos três experimentos.

TABELA 1: Fluidez e densidade solta das quatro composições dos pós

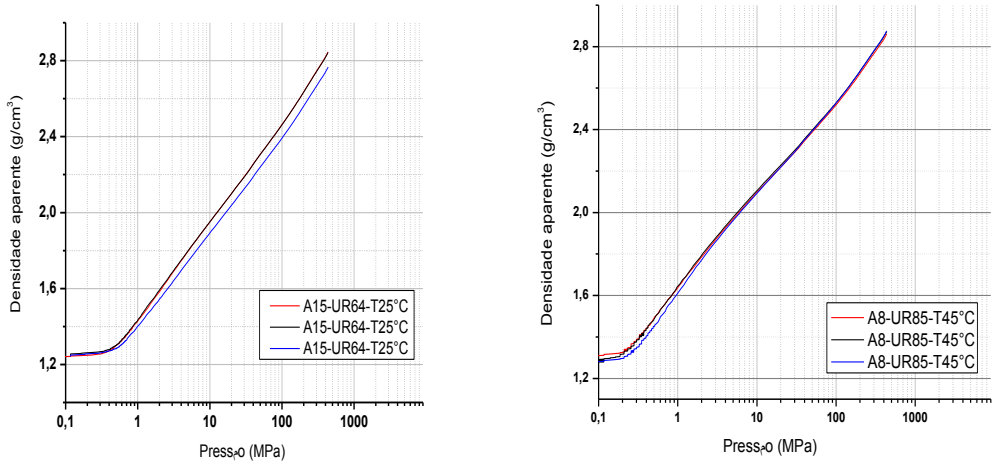
Amostra	A8	A15	AZ1	AZ2
Fluidez (segundos)	63,2 ± 1,2	70,0 ± 0,3	66,7 ± 0,3	64,8 ± 0,4
Densidade solta (% de ρ)	29,2 ± 1,1	27,9 ± 1,1	29,3 ±1,2	28,8 ± 1,2

Considerando-se que os grânulos A8 e A15 apresentam a mesma composição, diferindo quanto a densidade de grânulos e distribuição de tamanho, buscou-se uma explicação para os diferentes valores de fluidez e densidade solta encontrados. Sabe-se que tanto a fluidez quanto a densidade solta são afetadas pela densidade dos grânulos e pela distribuição de tamanho. Foram realizados novos ensaios de fluidez e densidade solta com o pó A8 modificando sua distribuição de tamanho de grânulos de modo que ficasse similar a distribuição do pó A15 (misturando as frações granulométricas obtidas por peneiramento). Os resultados de fluidez e densidade solta de A8 modificado mostraram que a mudança na distribuição de tamanho de grânulos não afetou os resultados de fluidez e de densidade solta; dessa forma pode-se concluir que os grânulos do pó A8 são mais densos que os de A15.

Com relação aos pós AZ1 e AZ2, os resultados de densidade solta e fluidez foram praticamente idênticos, porém o pó AZ1 apresenta densidade solta e fluidez levemente superior ao pó AZ2. Isto pode ser explicado pela distribuição de tamanho menos favorável de AZ2, além da presença de grânulos satélites neste pó como já discutido anteriormente e observado pela figura 20.

5.6 Curvas de compactação

O efeito de diferentes características do pó no processo de prensagem pode ser avaliada por meio das curvas de compactação obtidas. Na figura 21 são apresentadas curvas de compactação dos pós A8 e A15 para três ensaios sob as mesmas condições de umidade e temperatura. Observa-se uma reprodutibilidade satisfatória de comportamento durante a prensagem para todas as condições estudadas. Para o estudo de compactação de materiais cerâmicos as curvas de densidade aparente versus pressão normalmente são apresentadas em escala logarítmica no eixo de pressão, o que facilita a visualização dos pontos de inflexão da curva, como o ponto de escoamento (Py) e ponto de junção (Pj). No entanto alguns autores apresentam estas curvas de compactação em escala linear, já que esta forma de apresentação também permite que se extraia informações relevantes sobre o comportamento dos materiais durante a compactação. Neste trabalho as curvas obtidas serão apresentadas nas duas formas.



A B

Figura 21– Exemplos de ensaios de compactação de compactação de pós-submetidas à umidade e temperatura diferentes, mostrando a reprodutibilidade do comportamento das curvas.

Na figura 22 são apresentadas curvas de compactação para os pós A8 e A15, ensaiados em diferentes condições de umidade e temperatura: em (A) 10% de umidade relativa e 5°C de temperatura, em (B) 64% de umidade

relativa e 25°C de temperatura, e em (C) 85% de umidade relativa e 45°C de temperatura.

Ao comparar as curvas de compactação dos pós A8 e A15 (figura 22), pode-se observar que de um modo geral, os grânulos do primeiro apresentaram resistência à fratura ou à deformação levemente inferior aos do segundo, sendo esse fato mais evidente na condição de média umidade e temperatura. Este comportamento não era esperado, pois foi constatado anteriormente que os grânulos de A8 são mais densos e, portanto era de se esperar que apresentassem maior resistência à fratura. No entanto, como será visto em tópico a seguir (figuras 32 e 33), quando são analisadas micrografias dos pós compactados sob pressões baixas, é possível observar como estes grânulos iniciam a sua deformação: fica evidente que os grânulos de A15 se deformam continuamente, como se experimentassem deformação plástica antes de fraturarem; por outro lado os grânulos de A8 apresentam fraturas abruptas, sem se deformarem. Este comportamento de ambos era o esperado, podendo-se afirmar que a primeira inflexão na curva de compactação reflete fenômenos distintos relacionados à deformação dos grânulos, a fratura e o esmagamento, que podem inclusive ocorrer de forma simultânea. Estas curvas também permitem comparar o comportamento dos dois pós ao longo de toda a compactação. Observa-se que mesmo se comportando de forma diferente sob baixas pressões, as curvas tendem a coincidir sob pressões maiores. Também é possível observar que sob umidade e temperatura maiores, os pós tendem a atingir maiores densidades (o que ficará mais fácil de observar à frente).

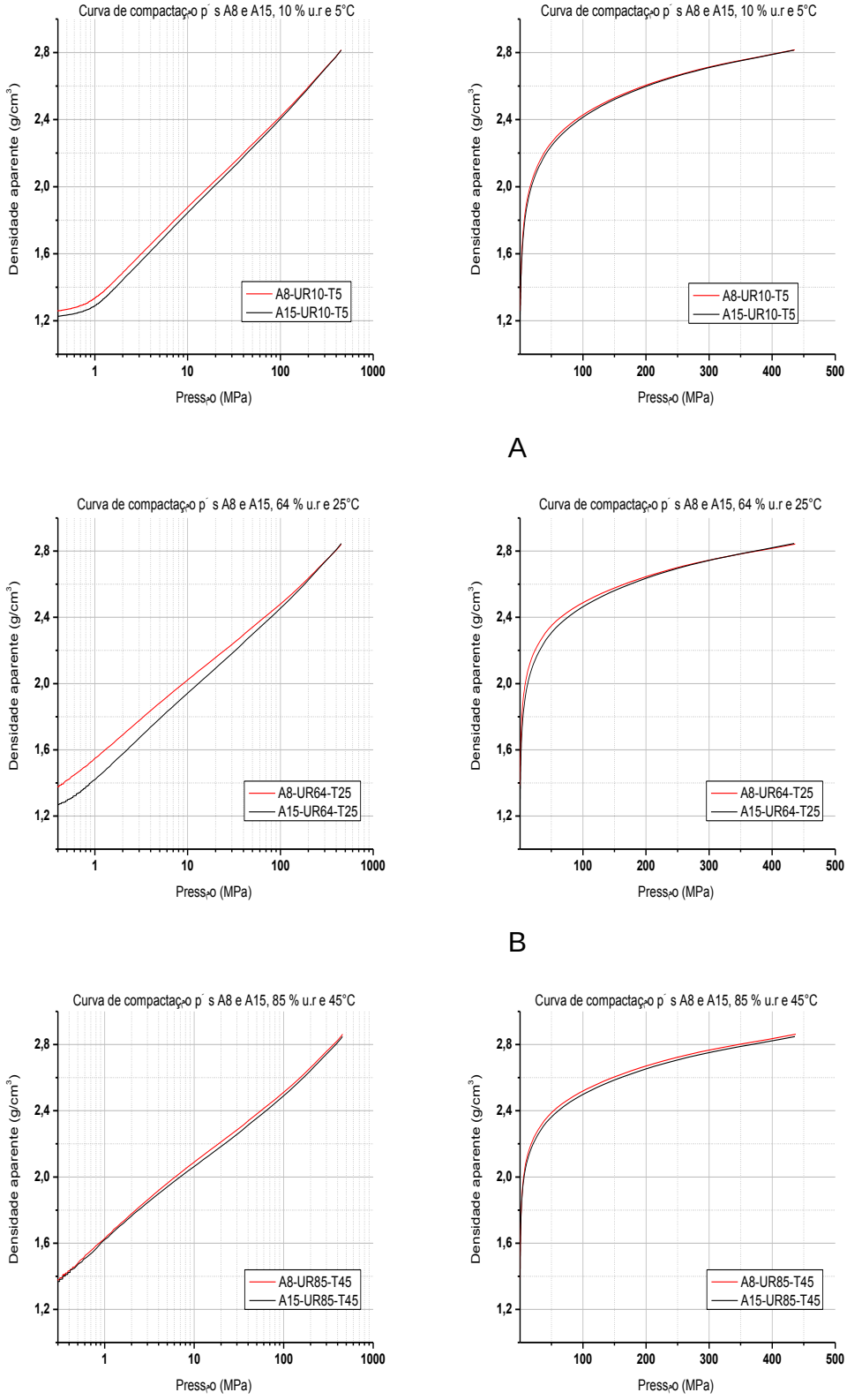
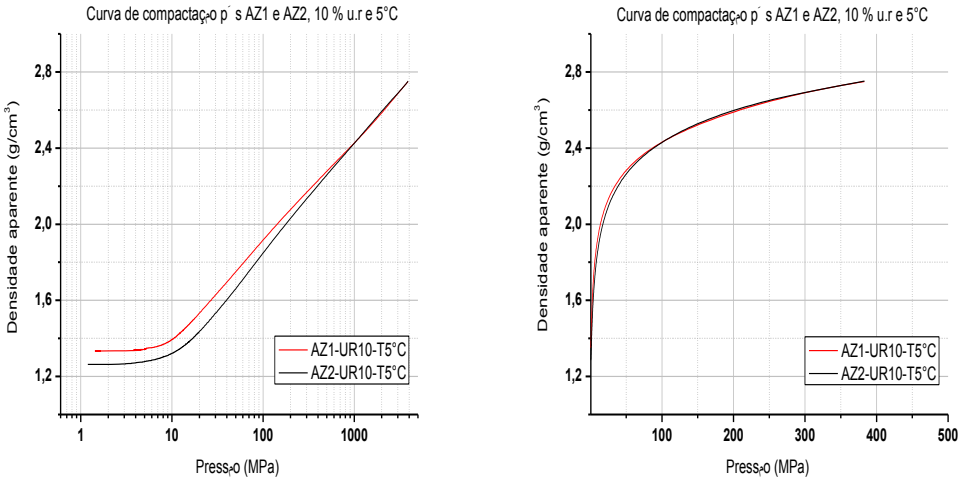
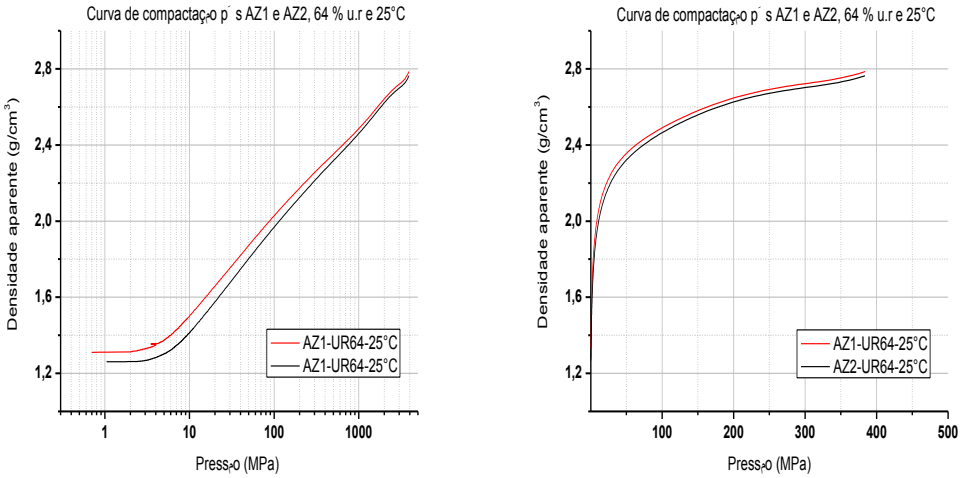


Figura 22 - Curvas de compactação com os pós A8 e A15 em diferentes condições de umidade e temperatura.

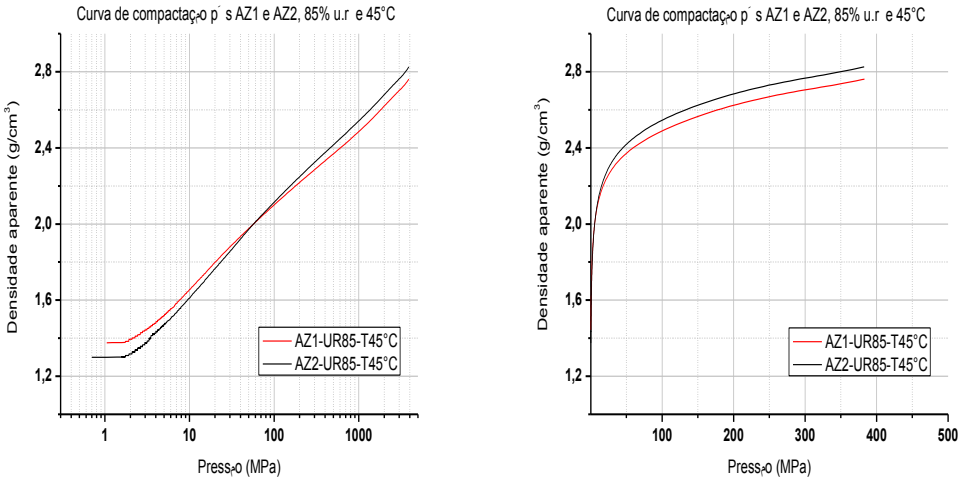
Comparando-se o comportamento dos pós AZ1 e AZ2 (figura 23), observa-se que os grânulos do primeiro apresentam menor resistência mecânica à deformação. Isto pode ser explicado pelo fato de que os grânulos de AZ1 contém apena o PEG como aditivo, enquanto que os grânulos de AZ2 contém uma mistura de PEG e PVA. O PEG, um plastificante, é caracterizado por não oferecer resistência à movimentação das partículas. Em relação à densidade aparente em função da pressão aplicada, os pós apresentaram comportamento similar, com AZ1 apresentando maior densidade, e tendência a atingirem os mesmos valores sob elevadas pressões. No entanto, sob elevada umidade e temperatura de compactação, os pós inverteram o comportamento quanto à densidade a partir de um determinado valor de pressão; este comportamento indica que sob estas condições o PVA já não atua de modo a dificultar a compactação das partículas, e em conjunto com o PEG facilita o deslocamento entre as partículas.



A



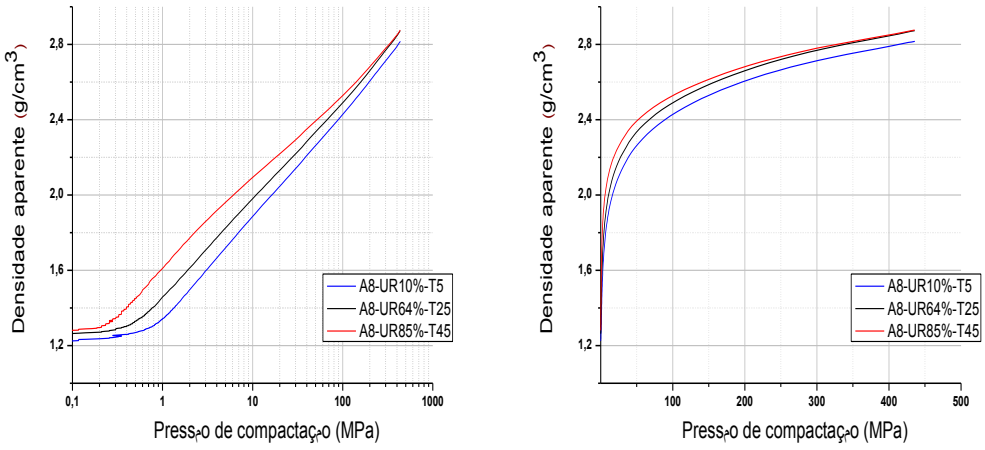
B



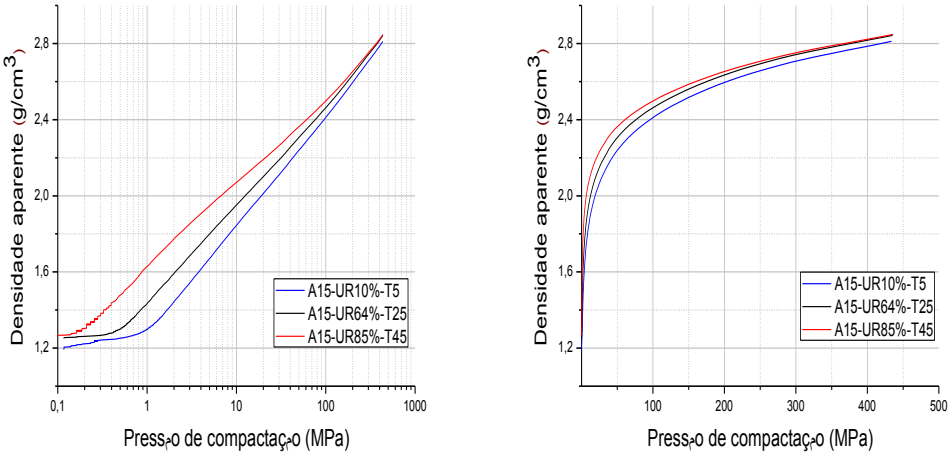
C

Figura 23 - Curvas de compactação com os pós AZ1 e AZ2 em diferentes condições de umidade e temperatura.

Na figura 24 são apresentadas as curvas de compactação obtidas para os pós A8 e A15 e na figura 25 para os pós AZ1 e AZ2, nas diferentes condições de umidade e temperatura, de forma a se poder avaliar o efeito destas variáveis para cada uma das composições estudadas. Observa-se uma regularidade e coerências em todas as curvas, com o aumento da umidade e da temperatura favorecendo a densificação dos grânulos; observa-se também que com o aumento da pressão aplicada, esta diferença de densidade é reduzida (pós A8 e A15) ou mesmo eliminada (pós AZ1 e AZ2).

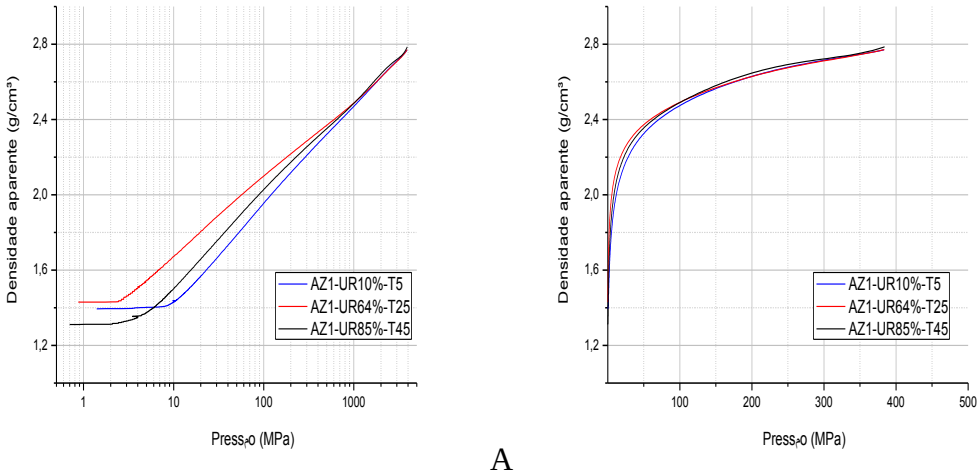


A

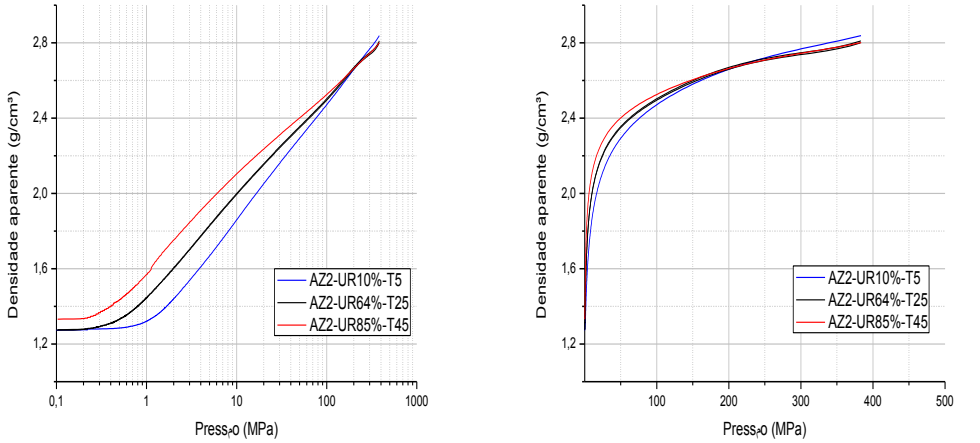


B

Figura 24 - Curvas de compactação para cada composição com variação de umidade e temperatura. (A) A8; (B) A15.



A

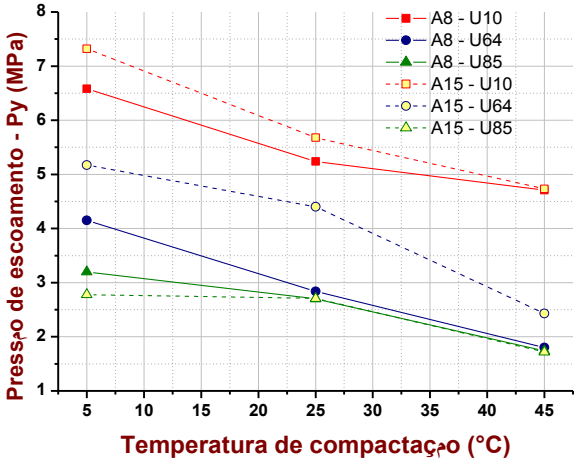


B

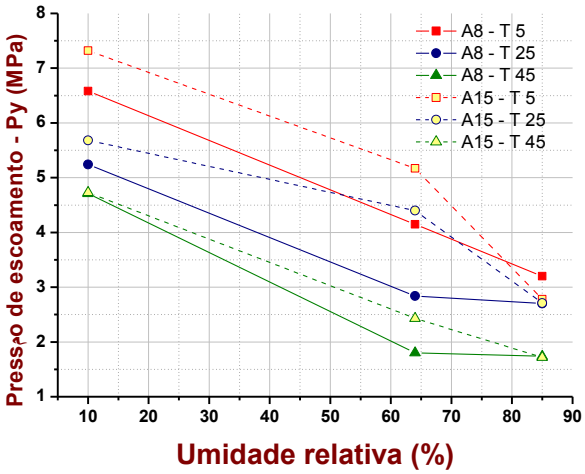
Figura 25 - Curvas de compactação para cada composição com variação de umidade e temperatura. (A) AZ1; (B) AZ2.

A seguir são examinados com mais detalhes os valores do ponto de escoamento (Py) encontrados em cada curva de compactação, que é o ponto de inflexão das curvas de compactação relacionado à resistência à deformação dos grânulos. Na figura 26 são apresentados os valores para os pós A8 e A15, separando-se o efeito da umidade (figura 26-a) e o efeito da temperatura (figura 26-b). O mesmo é apresentado na figura 27 para os pós AZ1 e AZ2. Constata-se inicialmente que para os 4 pós o valor de Py diminui com o aumento da temperatura e da umidade, numa clara indicação que estas variáveis atuam de maneira significativa na resistência mecânica dos grânulos, e que isto se dá por afetarem a temperatura de transição vítrea do ligante. Os

valores encontrados são coerentes com o esperado, ou seja, para as condições de menor temperatura e umidade, todos os pós apresentam maiores valores de Py, confirmando novamente que estas variáveis interferem na resistência à deformação dos grânulos. Constata-se também que sob alta umidade ou temperatura, a diferença do valor de Py é reduzida. Ao se comparar o comportamento dos pós A8 e A15 confirma-se que A15 apresenta valor de Py levemente maior que A8. Da mesma forma os grânulos de AZ2 são mais resistentes à deformação que os grânulos de AZ1, como também já discutido anteriormente. Por fim, tem-se que globalmente os grânulos de AZ1 e AZ2 apresentam maior resistência à deformação que os grânulos de A8 e A15, o que precisaria ser mais aprofundado para se encontrar uma explicação.

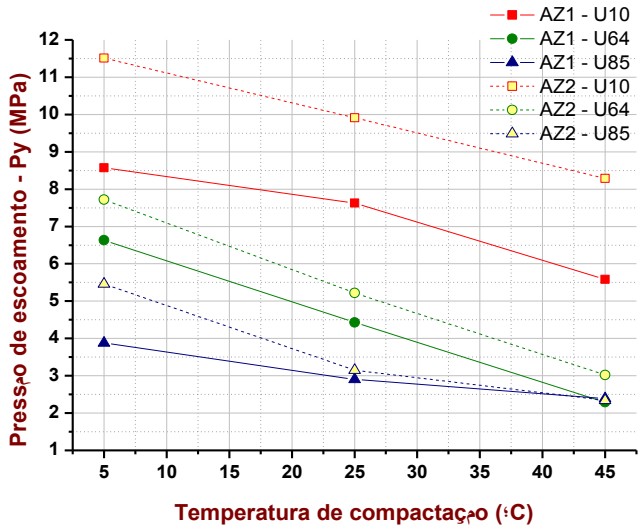


A

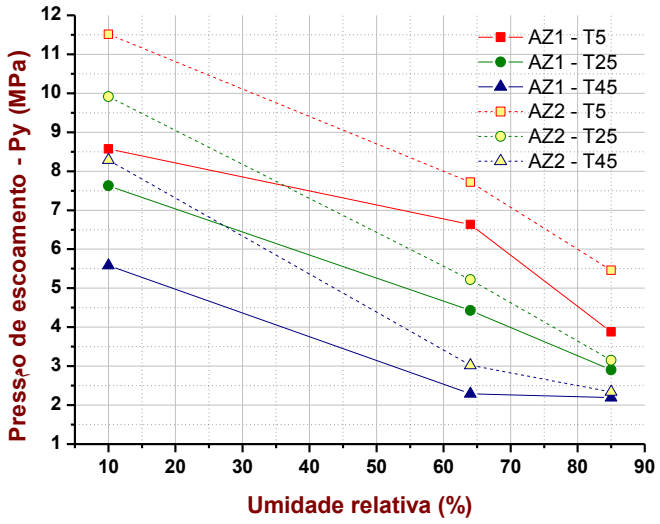


B

Figura 26- Efeito da temperatura de compactação (A) e da umidade relativa (B) na pressão de escoamento das composições A8 e A15.



A



B

Figura 27 - Efeito da temperatura de compactação (A) e da umidade relativa (B) na pressão de escoamento das composições AZ1 e AZ2.

As figuras 28 e 29 mostram a evolução da densidade relativa em função da pressão de compactação para as condições extremas de temperatura e umidade utilizadas neste estudo (temperatura de 5 °C com umidade relativa de 10%, e temperatura de 45 °C com umidade relativa de 85%).

Observa-se, como era esperado, que a condição de maior umidade e temperatura, para todos os pós, favorece a compactação.

Comparando-se o comportamento dos pós A8 e A15, e AZ1 e AZ2, observa-se comportamentos bastante similares, com A8 atingindo densidades levemente superiores a A15, ao passo que entre AZ1 e AZ2 há uma inversão de comportamento: em baixa umidade e temperatura AZ1 atinge maior densidade, e na outra condição (alta umidade e temperatura), AZ2 apresenta maior densidade. Enquanto A8 e A15 atingem densidade máxima acima de 70% da densidade teórica, AZ1 e AZ2 não chegam a atingir 70% da sua densidade teórica.

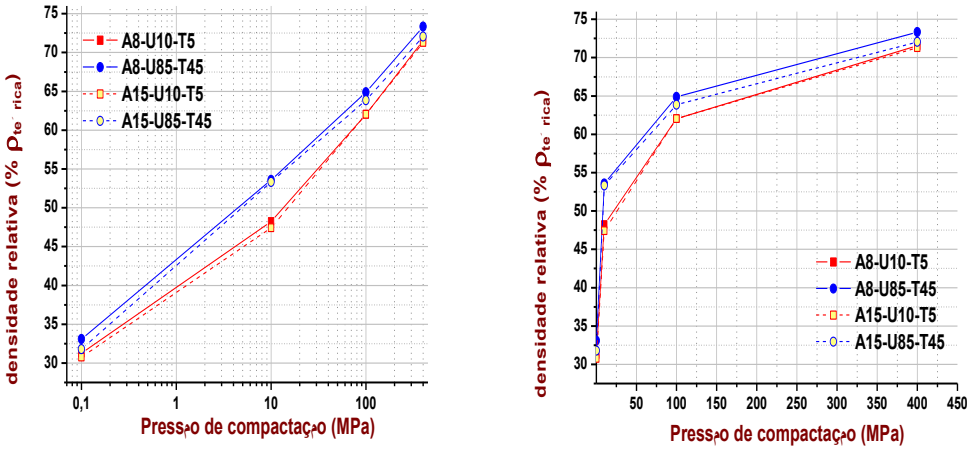


Figura 28 – Densidade versus pressão de compactação, nas condições de umidade e temperatura extremas empregadas, para os pós A8 e A15.·.

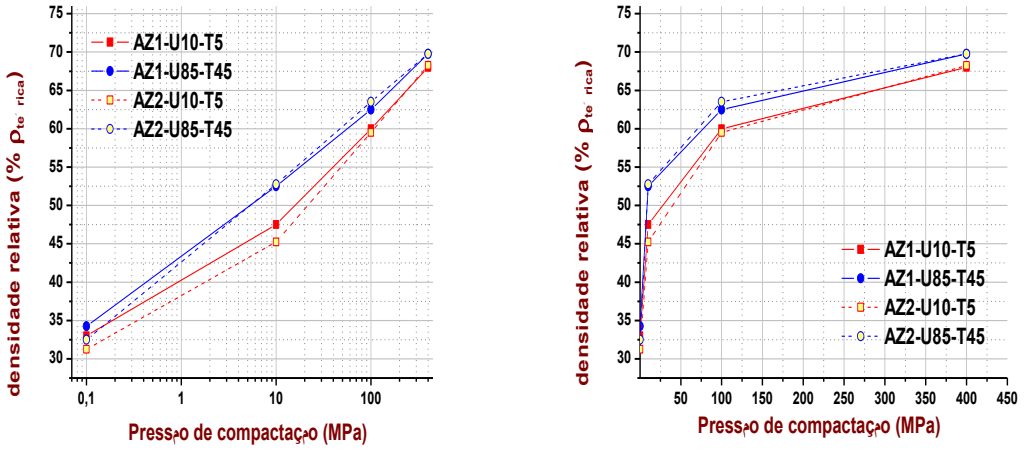


Figura 29 – Densidade versus pressão de compactação, nas condições de umidade e temperatura extremas empregadas, para os pós AZ1 e AZ2.

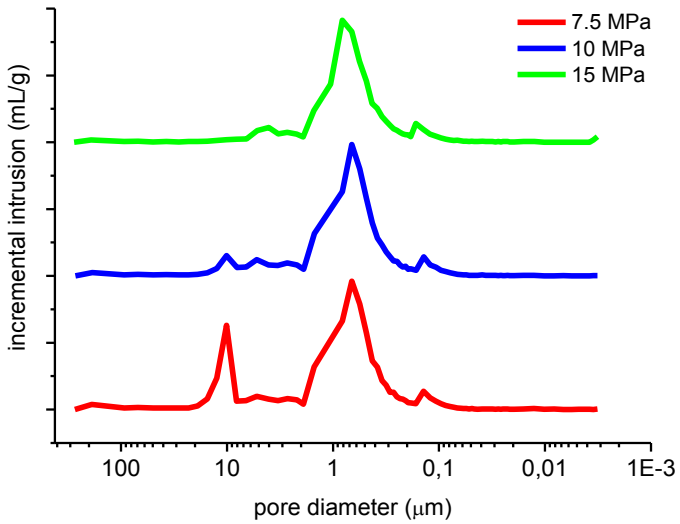
5.7 Evolução da porosidade durante a compactação

Ao se compactar um material granulado têm-se dois tipos de porosidade: a porosidade intergranular (entre os grânulos) e a intragranular (dentro dos grânulos, entre as partículas que o formam). Conforme a pressão é aplicada têm-se compactação do pó, com o esmagamento ou a fratura dos grânulos, e a redução contínua dos poros intergranulares até sua completa eliminação. Em seguida ocorre uma pequena redução dos poros intragranulares, que exigem elevadas pressões. A pressão na qual há a completa eliminação dos poros intergranulares, e que delimita a passagem do estágio II para o estágio III da compactação, definida como ponto de junção (Pj), pode ser determinada por meio da porosimetria de mercúrio. É importante o conhecimento desta pressão característica de cada pó compactado, pois é a mínima pressão que deve ser aplicada em uma etapa de compactação.

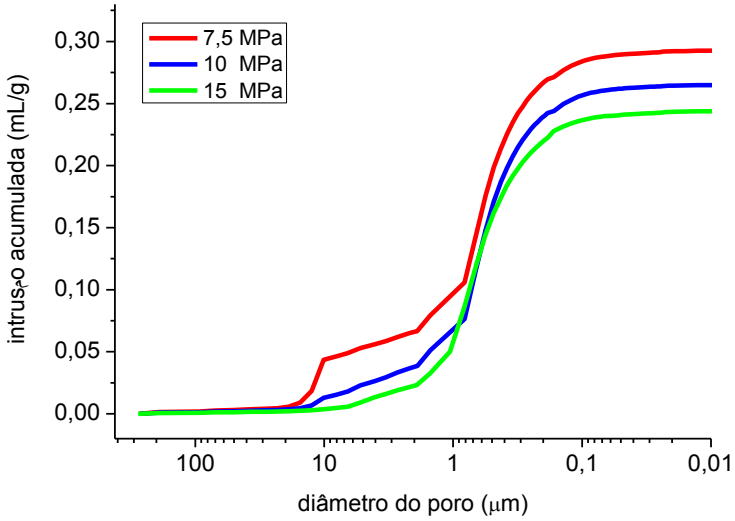
Neste estudo avaliou-se a evolução da porosidade por meio de porosimetria de mercúrio para o pó A15, sob diferentes condições de umidade e temperatura de compactação. Nas figuras 30 a 32 são apresentados os resultados obtidos por porosimetria de mercúrio para o pó A-15 compactado em diferentes pressões (7; 10 e 15MPa), e sob diferentes condições de umidade e temperatura.

Os poros intergranulares têm diâmetro entre 10 e 20 μm enquanto os poros intragranulares têm diâmetro abaixo de 1 μm. Apesar de menores, estes poros intragranulares estão em maior número, sendo a maior parte da porosidade composta por poros intragranulares. Para a condição menos propícia de compactação, de menor umidade e temperatura (10% de umidade e 5 °C, figura 30), a redução da porosidade inter-granular ocorre a uma pressão aplicada entre 10 e 15 MPa. Quando este mesmo pó é compactado em condições médias de umidade e temperatura (64% de umidade e 25 °C, figura 31), a porosidade intergranular é eliminada em uma faixa de pressão menor, entre 5 e 7,5 MPa de pressão. Nas condições mais propícias de compactação, maior umidade e temperatura (85% de umidade e 40 °C, figura 32), não é necessário mais que 3 MPa de pressão para que toda a porosidade intergranular seja eliminada. Esta técnica permite que se avalie de forma bastante adequada a evolução da porosidade no compactado, e demonstra

claramente o efeito das variáveis de compactação (umidade e temperatura) na compactação dos granulados cerâmicos.

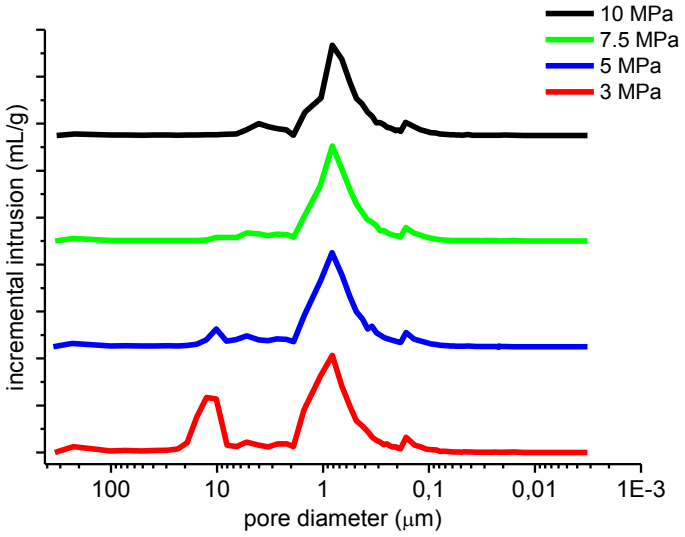


A

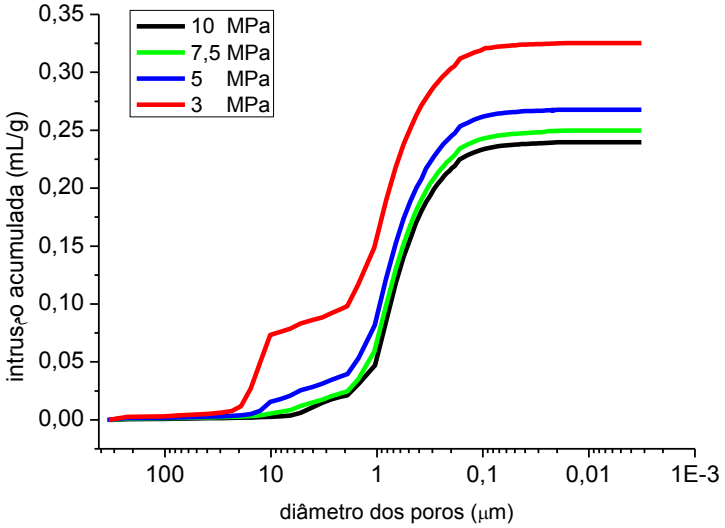


B

Figura 30 - Porosimetria de mercúrio para análise do efeito de umidade e temperatura; (A) e (B) condição de 10% de umidade e 5°C de temperatura.

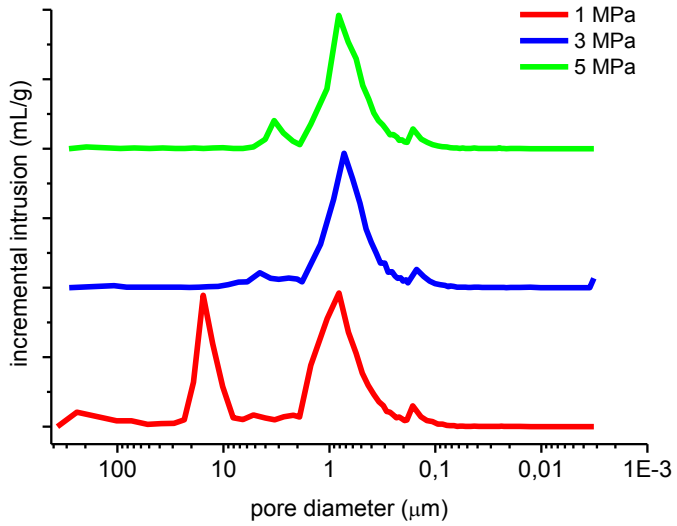


A

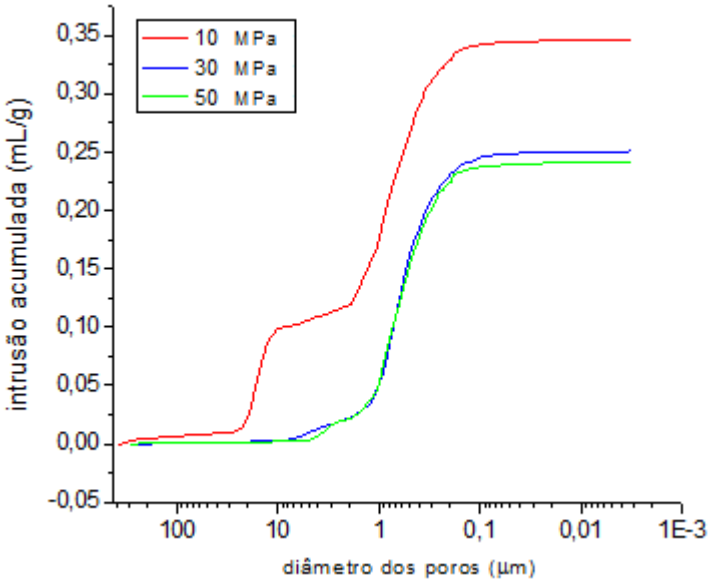


B

Figura 31 - Porosimetria de mercúrio para análise do efeito de umidade e temperatura; (A) e (B) condição de 64% de umidade e 25°C de temperatura.



A



B

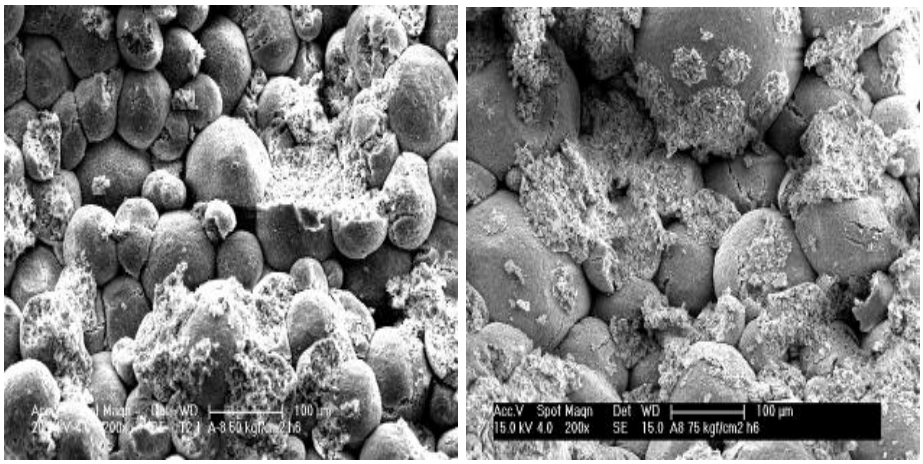
Figura 32- Porosimetria de mercúrio para análise do efeito de umidade e temperatura; (A) e (B) condição de 85% de umidade e 45°C de temperatura.

5.8 Evolução da microestrutura

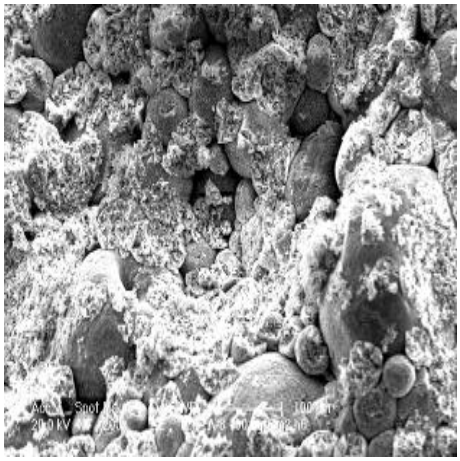
Para os quatro pós estudados foram compactadas pastilhas com 64% de umidade a 25° C, sob diferentes pressões de compactação, sendo suas superfícies de fratura observadas por microscopia eletrônica de varredura. As micrografias obtidas são apresentadas nas figuras 33 a 36, podendo-se observar a deformação dos grânulos com o aumento da pressão de compactação.com o objetivo de analisar a evolução da microestrutura

(deformação e fratura dos grânulos). A figura 33 mostra as superfícies de fratura dos compactados do pó A8 prensado sob diferentes pressões: 5, 7,5 e 10 MPa. Nas demais figuras, 34, 35 e 36, são apresentadas micrografias sob as mesmas condições, respectivamente para os pós A15, AZ1 e AZ2.

Pode ser observado nas micrografias o empacotamento, o esmagamento (“a deformação plástica”) e a fratura dos grânulos. Como já discutido anteriormente, enquanto o pó A8 não apresenta a deformação dos grânulos, apresentando preferencialmente fratura, o pó A15 mostra os grânulos mais deformados por esmagamento. Os pós AZ1 e AZ2 também experimentam a deformação por esmagamento antes de fraturarem, sendo nítido o maior número de grânulos mais finos presentes no pó AZ2 (coerente com a distribuição de tamanho de grânulos, figura 20), além da presença de grânulos satélites, já observados nas micrografias dos grânulos (figura 19).

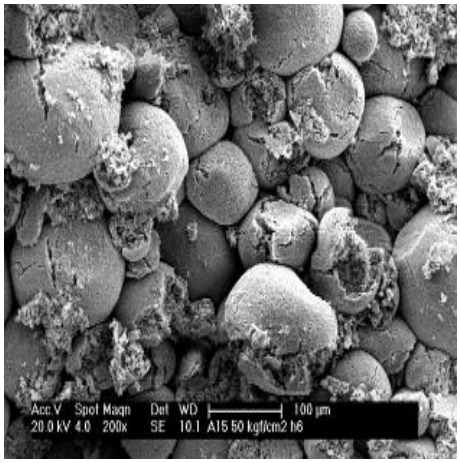


a b

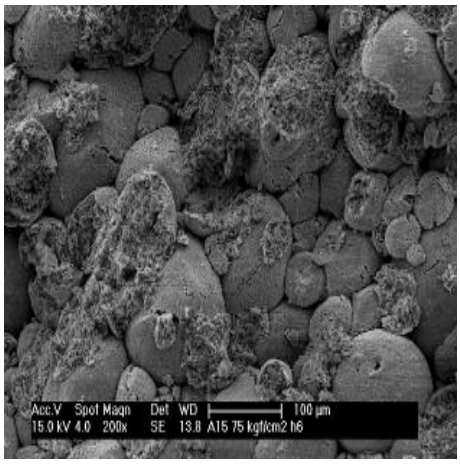


c

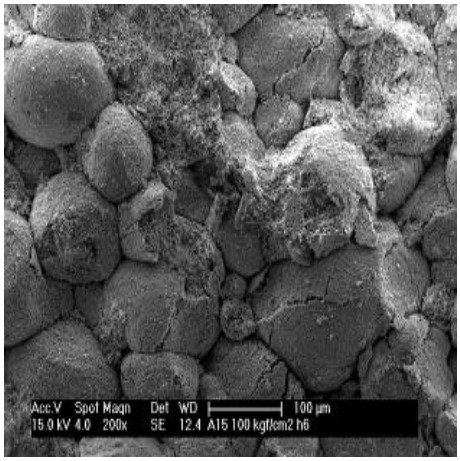
Figura 33– Superfícies de fratura de compactados do pó A8 obtidos com diferentes pressões de compactação: a) 5 MPa, b) 7,5 MPa, e c) 10 MPa.



a

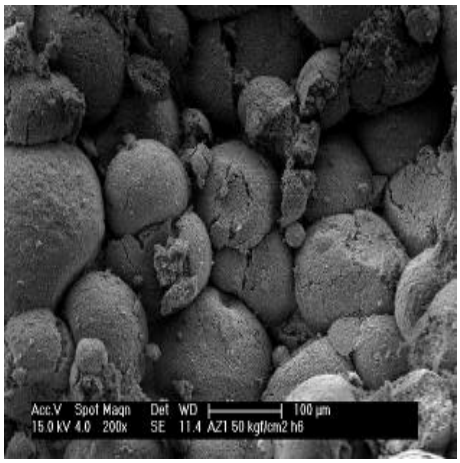


b

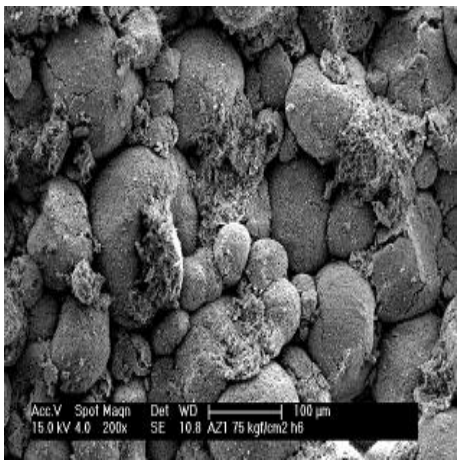


c

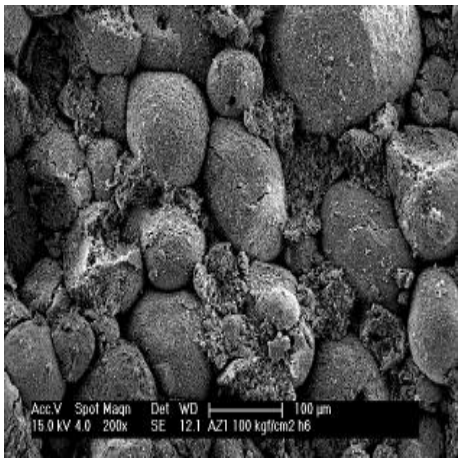
Figura 34– Superfícies de fratura de compactados do pó A15 obtidos com diferentes pressões de compactação: a) 5 MPa, b) 7,5 MPa, e c) 10 MPa.



a

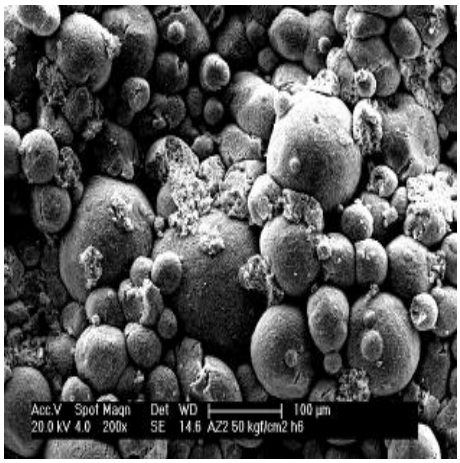


b

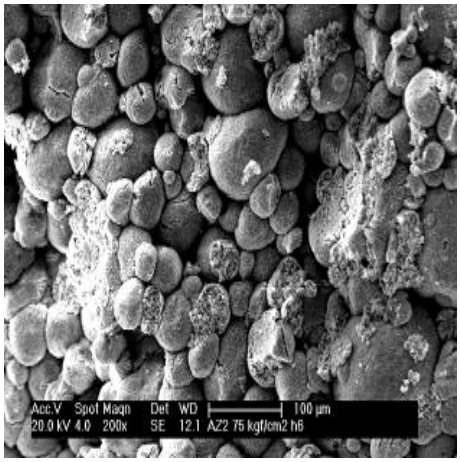


c

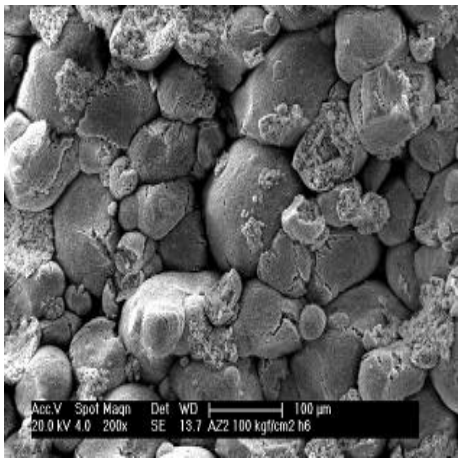
Figura 35 – Superfícies de fratura de compactados do pó AZ1 obtidos com diferentes pressões de compactação: a) 5 MPa, b) 7,5 MPa, e c) 10 MPa.



a



b



c

Figura 36– Superfícies de fratura de compactados do pó AZ2 obtidos com diferentes pressões de compactação: a) 5 MPa, b) 7,5 MPa, e c) 10 MPa.

Para as três condições de pressão de compactação, os grânulos dos pós AZ1 e AZ2 se encontram mais intactos que os grânulos dos pós A8 e A15, indicando a necessidade de maiores pressões de compactação para se deformarem e/ou fraturarem. Esta observação também está coerente com os valores de Py analisados nas figuras 26 e 27, quando já foi constatado que os pós AZ1 e AZ2 apresentavam maior resistência à deformação que os pós A8 e A15.

5.9 Resistência mecânica

Uma das maneiras mais eficientes de se avaliar a qualidade dos produtos compactados, e, portanto, avaliar as condições de prensagem, é por meio da avaliação da resistência mecânica dos corpos de prova, já que aqueles obtidos sob as condições mais adequadas de prensagem apresentarão uma menor população de defeitos, e estes defeitos com dimensões mais reduzidas. Isso deverá ser revelado pela análise dos resultados de resistência mecânica que deverá ser maior para os corpos com menor número de defeitos.

Para avaliar a resistência mecânica das peças cerâmicas obtidas por prensagem em diferentes condições de umidade e temperatura, foi realizado o ensaio de compressão diametral. Foram analisados para cada condição 30 corpos de prova, sendo os resultados analisados com o auxílio da estatística de Weibull, que permite uma análise mais acurada da reprodutibilidade e confiabilidade do processo e, portanto, do controle que se tem sobre o mesmo. Para todas as condições de umidade e temperatura os pós foram compactados com pressão máxima de 200 MPa, sendo que para uma das condições (pós A8 e A15, umidade de 64% e temperatura de 25 °C) também foram produzidos corpos de prova compactados a 100 MPa.

A figura 37 mostra a variação da densidade aparente dos corpos-de-prova preparados para o ensaio de compressão diametral. Pode-se observar que as amostras compactadas sob pressão de 100 MPa, de um modo geral apresentaram maior variação. Não se pode avaliar se esta variação é atípica ou não por não se ter dados disponíveis na literatura que permitam uma comparação.

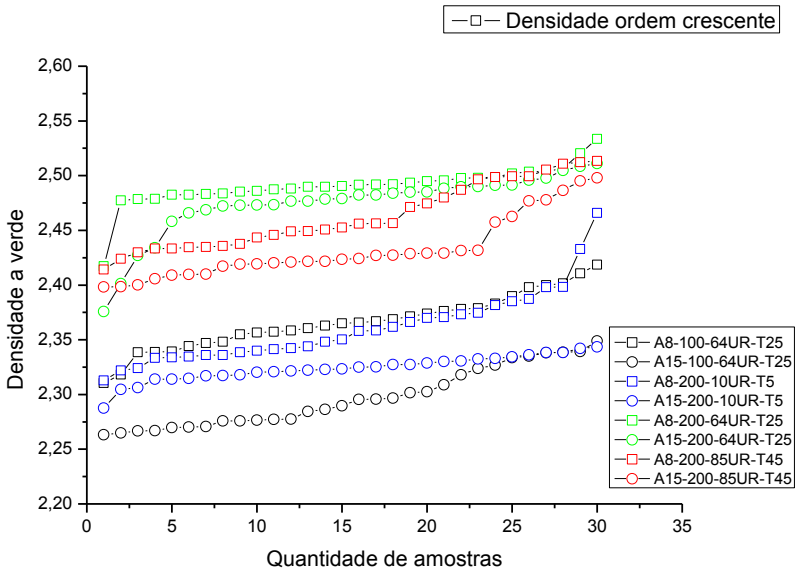


Figura 37 - Densidade a verde dos corpos-de-prova.

Para todas as condições estudadas, os corpos de prova de A8 apresentaram maior densidade aparente que os corpos de A15. Esta diferença é mais acentuada para as composições compactadas a 100 MPa. Este comportamento está de acordo com as curvas de compactação obtidas anteriormente que indicam esta tendência de A8 apresentar maior densidade que A15.

Os corpos compactados sob menor umidade e temperatura apresentaram como era de se esperar, menores valores de densidade aparente, confirmando novamente que esta condição não favorece a densificação dos corpos durante a prensagem. Por outro lado, os maiores valores de densidade aparente foram alcançados com os corpos-de-prova compactados (com pressão de 200 MPa) sob umidade relativa de 64% e temperatura de 25°C, e não com os corpos compactados com maior umidade e temperatura, como era de se esperar. Este comportamento está em desacordo com as curvas de compactação apresentadas anteriormente (figura 24 e 25) onde se observa que sob as condições de maior umidade e temperatura atinge-se maiores valores de densidade aparente, mesmo que em pressões elevadas ocorra uma tendência de os valores coincidirem.

A figura 38 apresenta as curvas para a obtenção do módulo de Weibull (inclinação das curvas), que indica a probabilidade de falha em função do logaritmo neperiano da tensão de ruptura por tração. Esta tensão de ruptura foi

calculada de acordo com a seguinte equação, aplicada ao ensaio de compressão diametral[59 61,62]:

$$\sigma = \frac{2 * P}{\pi * D * t}$$

Onde:

σ: é a tensão de tração;

t: é a espessura do corpo-de-prova

P: é a carga de ruptura;

D: é o diâmetro do corpo-de-prova.

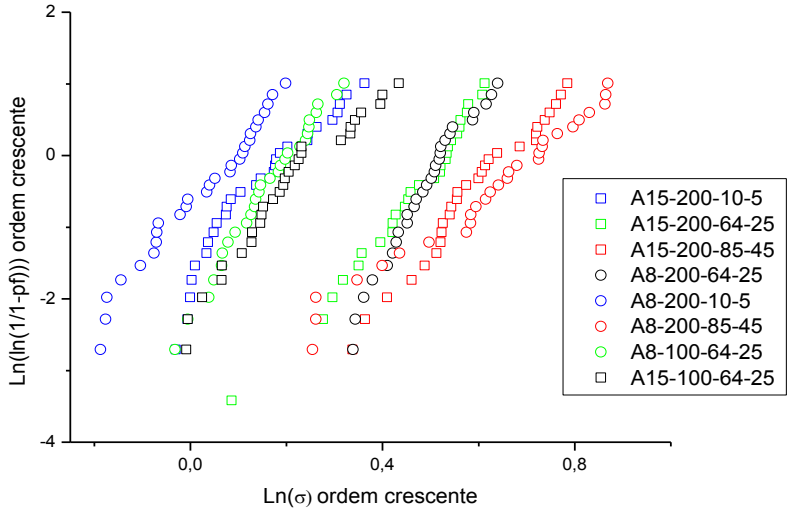


Figura 38 - Gráfico para a obtenção do módulo de Weibull.

Na tabela 2 são apresentados os valores de tensão de ruptura e módulo de Weibull obtidos para cada conjunto de corpos submetidos ao ensaio de compressão diametral e pf é a probabilidade de acúmulo de fratura.

TABELA 2: módulo de Weibull

PÓ	PRESSÃO (MPa)	U.R (%)	TEMP.(°C)	MÓDULO DE WEIBULL	TENSÃO DE TRAÇÃO (MPa)
A8	100	64	25	10,4	0,16±0,48
A8	200	64	25	11,7	0,48±0,1
A8	200	10	5	8,19	0,04±0,18
A8	200	85	45	5,19	0,58±0,13
A15	100	64	25	10,4	0,14±0,13
A15	200	64	25	8,62	0,15±0,11
A15	200	10	5	8,54	0,14±0,13
A15	200	85	45	7,76	0,64±0,29

As curvas da figura 38 e os valores encontrados na Tabela 2 indicam que o conjunto de corpos-de-prova com 200 MPa, umidade relativa de 10% e temperatura de 5°C foi o que se rompeu com as menores tensões, enquanto que o conjunto compactado com 200 MPa, umidade relativa de 85% e temperatura de 45°C foi o que apresentou maior resistência mecânica. O conjunto de corpos de prova compactados a 200 MPa, e condições intermediárias de umidade e temperatura, apresentaram valores intermediários de resistência mecânica. Se considerarmos que a resistência mecânica está relacionada com a população de defeitos presente no corpo, estes resultados indicam de forma inequívoca que a variação experimentada pelos pós, de umidade e temperatura, interfere na formação de defeitos. Isto confirma o que era esperado se considerarmos que estas variáveis estão relacionadas à temperatura de transição vítrea dos ligantes: deve-se compactar os aglomerados em temperaturas acima da Tg do ligante presente, pois isso fará com que se reduza a formação de defeitos.

Ao analisar o efeito da pressão de compactação na resistência mecânica dos corpos de prova, têm-se que o conjunto de corpos compactados com pressão de 100 MPa apresenta menor resistência mecânica que os corpos compactados com 200 MPa, sob as mesmas condições de umidade e temperatura. Com isso pode-se afirmar que a pressão de 100 MPa, nas

condições empregadas, é insuficiente, pois deixa de eliminar defeitos que podem ser eliminados com o aumento da pressão.

No entanto a análise simples dos valores médios de resistência mecânica não permite que se tenha uma avaliação mais detalhada do processo. Considerando a análise dos resultados pela estatística de Weibull, pode-se afirmar que os corpos compactados sob condições de 64% de umidade e 25 °C foram os que apresentaram maiores valores de módulo de Weibull, mesmo as compactadas com pressão de 100 MPa (apesar de apresentarem valores de resistência mecânica relativamente baixos). O módulo de Weibull obtido para o conjunto de corpos compactados sob umidade de 10% e 5°C, que apresentaram os menores valores de resistência mecânica, têm módulo de Weibull intermediário e, o que a primeira vista poderia parecer uma incoerência, o conjunto de corpos compactados sob umidade de 85% e 45 °C, que apresentaram maiores valores de resistência mecânica foram os que apresentaram menores valores para o módulo de Weibull.

Estes comportamentos devem ser objeto de estudos posteriores, mas dão uma indicação de que a reprodutibilidade do processo foi influenciada pelas condições de umidade e temperatura empregadas. Uma observação mais detalhada nas curvas da figura 38 dá uma indicação de que o conjunto de corpos compactados sob umidade de 64% e 25 °C apresentou valores de densidade aparente mais constantes, o que pode ser uma indicação da regularidade e reprodutibilidade do processo, refletindo no módulo de Weibull. No entanto este é apenas um dos diversos parâmetros a serem considerados.

De um modo geral pode-se afirmar que para ambos os pós, A8 e A15, as condições mais adequadas para a compactação são a pressão de 200 MPa, umidade relativa de 64% e temperatura de 25 °C. Sob estas condições as amostras apresentaram elevada densidade aparente, com pequena variação, alta resistência mecânica, apesar de não ser a mais elevada, e o mais importante, os valores de módulo de Weibull mais elevados do que os obtidos pelos outros grupos de corpos de prova nas outras condições, numa indicação da reprodutibilidade e confiabilidade dos resultados.

6 CONCLUSÕES

Os ensaios de compactação em máquinas de ensaio universal permitiram uma avaliação detalhada do comportamento dos pós cerâmicos granulados em spray-dryer durante a compactação. As curvas de compactação obtidas fornecem de uma forma simples, informações importantes relacionadas ao comportamento dos grânulos sob compactação. No entanto este ensaio deve ser combinado a outros ensaios e caracterizações, como as realizadas neste estudo, que se complementam de forma a que se tenha uma caracterização mais detalhada do comportamento de um material durante a compactação, podendo-se definir as condições de compactação mais adequadas a cada sistema, o que é o objetivo deste trabalho. Portanto o conjunto de ensaios realizados neste estudo permitiram que se determinasse as condições mais adequadas para a compactação dos pós estudados.

O comportamento mecânico dos grânulos, a curva de densificação dos pós, a densidade final alcançada e a resistência mecânica do compactado foram afetados tanto pela umidade adsorvida quanto pela temperatura de compactação, sendo a resistência mecânica do compactado, associada da estatística de Weibull, uma medida adequada para avaliar a eficiência do processo no que se refere à minimização dos defeitos criados e a reprodutibilidade do processo.

Para todas as condições empregadas, quanto maior a temperatura ou a umidade relativa, menor o valor de P_Y encontrado e, portanto menor a resistência mecânica à deformação dos grânulos. No entanto o valor de P_Y reflete fenômenos distintos, tanto o esmagamento contínuo dos grânulos menos densos quanto a fratura daqueles mais densos, e por isso deve ser considerado em conjunto com análises micrográficas que indicam o comportamento dos grânulos sob compressão, se sofrem o esmagamento ou se fraturam.

As curvas de compactação indicaram que sob condições de temperatura e umidade maiores obteve-se corpos com maior densidade a verde para todos os pós estudados, particularmente em pressões de compactação intermediárias (entre 10 e 100 MPa), as mais utilizadas na produção de peças

pela indústria. Isto demonstra que a temperatura de transição vítrea dos orgânicos empregados tem papel preponderante na compactação, influindo na densidade a verde e na resistência mecânica dos compactados.

Estudos de fluidez e densidade solta permitiram concluir que os grânulos de A8 são mais densos que os de A15; no entanto estes grânulos mais densos, nas condições estudadas, não interferiram negativamente na densificação do material, ou em sua resistência à compressão diametral, como reportado na literatura. Com isso pode-se afirmar que nas condições estudadas, estes grânulos mais densos não deram origem a defeitos que pudessem comprometer a resistência mecânica da peça conformada.

A escolha das melhores condições de compactação deve levar em consideração o conjunto dos resultados obtidos. Observou-se para os sistemas estudados que sob condições de maior umidade e temperatura, maior a resistência mecânica do compactado, coerente com a esperada interferência da temperatura de transição vítrea na compactação. No entanto os resultados obtidos sob estas condições de compactação (85% de umidade e 40 °C), analisados pela estatística de Weibull, mostraram menor reprodutibilidade que os obtidos sob 64% de umidade e 25 °C. Apesar de este último ter apresentado um valor menor de resistência à compressão diametral, conclui-se que se trata da condição mais adequada para a conformação das peças cerâmicas pela reprodutibilidade e confiabilidade apresentada.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] CERÂMICA NO BRASIL - Considerações Gerais. ***ABCERAM,*** Associação Brasileira de Cerâmica.
Disponível em:
<http://www.abceram.org.br/site/index.php?area=2>. Acesso em: 16 de nov. 2011.

[2] NAIRO, A. Anfacer aponta ameaças à competitividade setorial. ***ANFACER,*** Associação Nacional dos Fabricantes de Cerâmica para Revestimentos, Louças Sanitárias e Congêneres.
Disponível em:
<http://www.hojeemdia.com.br/colunas-artigos-e-blogs/diarios/negocios-s-a-1.11090/anfacer-aponta-ameacas-a-competitividade-setorial-1.228536>.
Acesso em: 16 de nov.2011.

[3] Principais produtores mundiais 2007-2010. ***ANFACER,*** Associação Nacional dos Fabricantes de Cerâmica para Revestimentos, Louças Sanitárias e Congêneres.
Diponível em:
<http://www.anfacer.org.br/principal.aspx?tela=ucTelaConteudos&idMenu=165>. Acesso em: 17 de nov. 2011.

[4]- REED, J.S. ***Principles of ceramic processing, second edition***. John Wiley & Sons, 1995. cap. 22, pressing. p. 418-422.

[5]- REED, J.S.; Walker, W.J.J. Influence of slurry parameters on the characteristics of spray-dried granules. ***J. Am. Ceram. Soc***., v. 82, n. 7, p.1711-1719, 1999.

[6]- MCENTIRE, B. J. Norton/ TRW Ceramics. Powder compaction process - dry pressing. ***Engineered materials handbook vol.4 – ceramic and glasses.*** AMS International – the materials information society, 1991. p. 141-146.

[7] BALAKRISHNAN, A.; MARTIN,.C.L.; SAHA, B.S.; JOSHI, S. Modelling of compaction and green strength of aggregated ceramic powders. ***J. Am. Ceram. Soc***., v. 94, n. 4, p. 1046-1052, 2011.

[8] SHINOHARA, N.; OKUMIYA, M.; HOTTA, T.; NAKAHIRA, K.; NAITO, M.; UEMATSU, K. Formation mechanisms of processing defects and their relevance to the strength in alumina ceramics made by powder compaction process. ***Journal of Materials Science,*** v. 34, n. 17, p. 4271-4277, 1999.

[9] ABE, H.; NAITO, M.; HOTTA, T.; SHINOHARA, N.; UEMATSU, K. Flaw size distribution in high-quality alumina. ***J. Am. Ceram. Soc***., v. 86, n. 6, p. 1019-1021, 2003.

[10] TAKAHASHI, H.; SHINOHARA, N.; OKUMIYA, M.; UEMATSU, K.; JUNICHIRO, T.; IWAMOTO, Y.; KAMIYA, H. Influence of slurry flocculation on the character and compaction of spray-dried silicon nitride granules. ***J. Am. Ceram. Soc***., v. 78, n. 4, p. 903-908, 1995.

[11] ABE, H.; SATO, K.; NAITO, M.; NOGI, K.; HOTTA, T.; TATAMI, J.; KOMEYA, K. Effect of granule compaction procedures on defect structure, fracture strength and thermal conductivity of AIN ceramics. ***Powder Technology***, v. 159, n. 3, p. 155-160, 2005.

[12] SHINOHARA, N.; OKUMIYA, M.; HOTTA, T.; NAKAHIRA, K.; NAITO, M.; UEMATSU, K. Variation of the microstructure and fracture strength of cold isostatically pressed alumina ceramics with the alteration of dewaxing procedures. ***J.Euro. Ceram. Soc***., v. 20, n. 7, p. 843-849, 2000.

[13] UEMATSU, K. Immersion microscopy for detailed characterization of defects in ceramics powders and green bodies. ***Powder Technology***, v. 88, n. 3, p. 291–298, 1996.

[14] WALKER, J.; JR, W.; REED, S. J.; VERMA, S. K. Influence of granule character on strength and Weibull modulus of sintered alumina. ***J. Am. Ceram. Soc***., v. 82, n.1, p. 50-56, 1999.

[15] HOTTA, T.; NAKAHIRA, K.; NAITO, M.; SHINOHARA, N.; OKUMIYA, M.; UEMATSU, K. Origin of strength change of silicon nitride ceramics with the alteration of spray drying conditions. ***J.Euro. Ceram. Soc***., v. 21. n. 5, p. 603–610, 2001.

[16] BERTRAND, G.; ROY, P.; FILIATRE, C.; CODDET, C. Spray-dried ceramic powders:Aquantitative correlation between slurry characteristics and shapes of the granules. ***Chemical Engineering Science***, v. 60, p. 95 – 102, 2005.

[17] GANESAN, V.; ROSENTRATER, K.A.; MUTHUKUMARAPPAN, K. Modeling the flow properties of DDGS. ***Cereal Chem***, v. 84, n. 6, p. 556-562, 2007.

[18] GUO, Y.; WU, C. Y.; THORNTON, C. The effects of air and particle density difference on segregation of powder mixtures during filling. ***Chem. Engineering Science***, v. 66, n. 4, p. 661-673, 2011.

[19] COUBE, O.; COCKS, A. C. F.; WU, C.-Y. Experimental and numerical study of die filling, powder transfer and die compaction. ***Powder metallurgy***, v. 48, n. 1, p. 68-76, 2005.

[20] SANTOMASO, A.; LAZZARO, P.; CANU, P. Powder flowability and density ratios: the impact of granules packing. ***Chemical Eng. Sci***., v. 58, p. 2857-2874, 2003.

[21] AMORÓS, A. J.L.. A operação de prensagem: considerações técnicas e sua aplicação industrial. Parte l. ***Cerâmica industrial***, v. 5, n. 5, 2000.
Disponível em:
< http://www.ceramicaindustrial.org.br/>. Acesso em: 15 de out.2011.

[22] SILVA, A. L.. ***Estudo das variáveis do pó atomizado na fluidez e características finais dos revestimentos cerâmicos***. 2009. Trabalho de conclusão de curso – Universidade do Extremo Sul Catarinense, Criciúma, Santa Catarina. 70 p. Disponível em:
< http://www.bib.unesc.net/arquivos/90000/92900/11_92947.htm>. Acesso em: 18 de fev.2011.

[23] ZHAO, C.; JAIN, M.K.; BRUHIS, M.; LAWCOCK, R. An integrated study of die powder fill, transfer and compaction process using digital image correlation method. ***Powder Technology***, v. 208, n.1, p. 225–230, 2011.

[24] CANTE, J.C.; RIERA, M. D.; OLIVER, J; PRADO, J.M.; ISTURIZ, A.; GONZALEZ, C. Flow regime analyses during the filling stage in powder metallurgy process: experimental study and numerical modeling. ***Granular Matter***., v. 13, n. 1, p. 79-92, 2011.

[25] ORTEGA, S. F.; PILLEGI, G. R.; SEPÚLVEDA, P.; PANDOLFELLI, C. V. Influência dos modelos de Alfred e de Andreasen sobre a microestrutura e densidade a verde de compactos cerâmicos obtidos por colagem ou prensagem. ***Cerâmica***, v. 43, p. 283-284, 1997.

[26]- REED, J.S. ***Principles of ceramic processing, second edition***. John Wiley & Sons, 1995. cap. 13, particle packing characteristics. p. 215-226.

[27] BALASUBRAMANIAN, S.; SHANEFIELD, D. J.; NIESZ, D.E. Effect of externally applied plasticizer on compaction behavior of spray-dried powders. ***J. Am. Ceram. Soc***., v. 85, n. 4, p. 749-754, 2002.

[28] SOUZA, P.P.; SILVA, G.G.; AMARAL, L.O.F. O cotidiano é meio amorfo: transição vítrea uma abordagem para o ensino médio. ***Revista Química Nova na Escola.***
Disponível em:
<http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc20/v20a04.pdf> Acesso em 04 de mar. 2012.

[29] MANO, E. B.; MENDES, L. C. ***Introdução a Polímeros***. 2. ed. Edgar Blücher.1999.

[30] NIES, C. W.; MESSING, G. L. Effect of glass transition temperature of polyethylene glycol plasticized polyvinyl alcohol on granule compaction. ***J. Am. Ceram. Soc***., v. 67, n. 4, p. 301-304, 1984.

[31] DIMILIA, R A; REED, J S. Dependence of compaction on the glass transition temperature of the binder phase. ***Am. Ceram. Soc. Bull***., v. 62, n. 4, p. 484, 1983.

[32] FREY, R.G.; HALLORAN, J. W. Compaction behavior of spray-dried alumina. ***J. Am. Ceram. Soc***., v. 67, n. 3, p. 199-203, 1984.

[33] BAKLOUTI, S.; BOUAZIZ, J.; CHARTIER,; T.; BAUMARD, J. F. Binder burnout and evolution of the mechanical strength of dry pressed ceramics containing poly (vinyl alcohol). ***J.Euro. Ceram. Soc***., v. 21, n. 8, p. 1087-1092, 2001.

[34] BAKLOUTI, S.; CHARTIER, T.; BAUMARD, J. F. Mechanical properties of dry pressed ceramic green products: the effect of the binder. ***J. Am. Ceram. Soc***., v. 80, n.8, p. 1992-1996, 1997.

[35] POTOCZEK, M.; HENECZKOWSKI, M.; OLEKSY, M. A new polyurethane binder providing high green strength of dry pressed alumina. ***Ceramics International***, v. 29, n.3, p. 259-264, 2003.

[36] NIES, C. W.; MESSING, G. L. Binder Hardness and Plasticity in Granule Compaction. In: Mangels, J.A (Ed.) ***Advances in Ceramics, Forming of Ceramics***. American Ceramic Society, Columbus, 1984.

[37]- M, M. MANDANAS.; MESSING, G.L. Thermogravimetric analysis of organic binder segregation during drying of particulate suspensions. ***Termochimica Acta***, v. 363, p. 37-45, 2000.

[38] –BAKLOUTI, S.; CHARTIER, T.; BAUMARD, J.F. Binder distribution in spray-dried alumina agglomerates. ***Journal of the European Ceramic Society***, v. 18, n.14, p. 2117-2121, 1998.

[39] ZHANG, Y.; SUGA, T.; KAWASAKI, M.; TANG, .X. X.; UCHIDA, N.; UEMATSU K. Effect of poly (vinyl alcohol) adsorption on binder segregation during drying. ***J. Am. Ceram. Soc***., v. 79, n. 2, p. 435-440, 1996.

[40] TANAKA, S.; PIN, C.C.; UEMATSU, K. Effect of organic binder segregation on sintered strength of dry pressed alumina. ***J. Am. Ceram. Soc***., v. 89, n. 6, p. 1903-1907, 2006.

[41] MEURK, A.; YANEZ, J.; BERGSTRÖM, L. Silicon nitride friction measurements with an atomic force microscope: effect of humidity and binder concentration. ***Powder Technology***, v. 119, n. 2-3, p. 241–249, 2001.

[42] TANAKA, S.; PIN, C.C.; UEMATSU, K. Effect of internal binder on microstructure in compacts made from granules. ***J.Euro. Ceram. Soc***, v. 27, n. 2-23, p. 873-877, 2007.

[43] AMORÓS, J.L.A. A operação de prensagem:considerações técnicas e sua aplicação industrial. Parte lll: A compactação. ***Cerâmica industrial***, v. 6, n. 1, 2001.
Disponível em:
< http://www.ceramicaindustrial.org.br/>. Acesso em: 15 de out.2011.

[44] KEVIN, X. W.; WHITMAN, D.W.; KAUFELL, W. L.; FINCH, W. C.; CUMBERS, D. I. Acrylic binders for dry pressing ceramics. In: ***98th Annual Meeting and the Ceramic Manufacturing Council's Workshop and***

Exposition: Materials & Equipment/Whitewares: Ceramic Engineering and Science Proceedings, v. 18, n. 2, cap. 45. 2008.

[45] MATSUMOTO, R. L. K. Analysis of powder compaction using a compaction rate diagram. ***J. Am. Ceram. Soc***., v. 73, n. 2, p. 465-468, 1990.

[46] AMORÓS, J.L.A.. A operação de prensagem:considerações técnicas e sua aplicação industrial. Parte lV. ***Cerâmica industrial***, v. 6, n. 2, 2001.
Disponível em:
< http://www.ceramicaindustrial.org.br/>. Acesso em: 15 de out.2011.

[47] LEWIS, D.; OLIVER, S.M. An experimental Test of Weibull Scaling Theory. **J. Am. Cram. Soc**., v. 59, n. 11-12, p.507-510, 1976.

[48] AYDIN, I.; BRISCOE, B. J.; SANLITÜRK, K. Y. Density distributions during the compaction of alumina powders: a comparison of a computational prediction with experiment. ***Computational Mat. Scie***., v. 3, p. 55-68, 1994.

[49] REED, J.S. ***Principles of ceramic processing, second edition***. John Wiley & Sons, 1995. cap. 12, plasticizers, foaming and antifoaming agents, lubricants, and preservatives. p. 201-206.

[50] MORT, P.R; SABIA R.; NIESZ, D.E; RIMAN, R.E. Automated generation and analysis of powder compaction diagrams. ***Powder technology***, v. 79, n. 2, p. 111-119, 1994.

[51] BALAKRISHNAN, A.; MARTIN, C. L.; SAHA, B.P.; JOSHI, S. Modelling of compaction and green strength of aggregated ceramic powders. ***J. Am. Ceram. Soc.***, v. 94, n. 4, p. 1046-1052, 2011.

[52] PARK, C.H; PARK, S.J; HAN, H.N; OH, K.H; SONG, K.W. Model for uniaxial compaction of ceramic. ***Powder Metallurgy***, v. 42, n. 3, p. 269-274, 1999.

[53] AMORÓS, J.L.A. A operação de prensagem:considerações técnicas e sua aplicação industrial. Parte ll. ***Cerâmica industrial,*** v. 5, n. 6, 2000.

Disponível em:
< http://www.ceramicaindustrial.org.br/>. Acesso em: 15 de out.2011.

[54].KENRE, V.M.; ENDICOTT, M.R. A theorical model for compaction of granular materials. ***J. Am.Ceram. Soc***., v. 79, n. 12, p. 3045-3054, 1996.

[55] BRISCOE, B.J.; ROUGH, S.L. The effects of wall friction on the ejection of pressed ceramic parts. ***Powder Technology***, v. 99, p. 228-233, 1998.

[56] DIMILLIA, R.A.; REED. J.S. Stress transmission during the compaction of a spray-dried alumina powder in a steel die. ***J. Am. Ceram. Soc***., v. 66, n. 9, p. 667-672, 1983.

[57] DEIS, T.A.; LANNUTTI, J.J. X-ray computed tomography for evaluation of density gradient formation during the compaction of spray-dried granules. ***J. Am. Ceram. Soc***., v. 81, n. 5, p. 1237-1247, 1998.

[58] CARNEIM, T.J.; GREEN, D.J. Mechanical properties of dry-pressed alumina green bodies. ***J. Am. Ceram. Soc***., v. 84, n. 7, p. 1405-1410, 2001.

[59] AMORÓS, J.L.; CANTAVELLA, V.; JARQUE, J.C.; FELÍU, C. Fractures properties of spray-dried powders compacts: effect of granule size. ***J. Euro. Ceram. Soc***., v. 28. p. 2823-2834, 2008.

[60] NETO, F.P. ***Estudo do ensaio de anel em compressão diametral para caracterização de cerâmicas em temperaturas ambiente e elevadas.*** 2000. Tese (doutoramento). Faculdade de engenharia química de Lorena. Lorena, São Paulo. 162 p.

[61] LAITY, P.R; HAN, LIANGHAO.; ELLIOT, J.; CAMERON, R.E. Variations in compaction behaviour for tablets of different size and shape, revealed by small-

angle x-ray scattering. ***Journal of Pharmaceutical sciences***, v. 99, n. 10, p. 4380- 4389, 2010.

[62] KHOEI, A.R; SHAMLOO, A.; AZAMI, A.R. Extended finite element method in plasticity forming of powder compaction with contact friction. ***International Journal of Solids and Structures***, v. 43, n. 18-19, p. 5421-5448, 2006.

[63] CARNEIRO, F.L.; BARCELLOS, A. Rep. 13, p.98, ***(Union of Testing and Research Laboratories for Materials and Structures)***, (1953).

[64] SOARES, J.B; FALCÃO, M.F.B. Considerações sobre o ensaio de compressão diametral no estudo de materiais de pavimentação. ***Departamento de Engenharia de Transportes – Universidade Federal do Ceará.***
Disponível em:
<http://ceasf.petrobras.com.br/portalPublicacao.do?method=view&codigo=1103
>
Acesso em: 20 de jun. 2011

[65] WEIBULL, W**.** A Statistical Theory of Strength of Materials. Inst. Eng. Research, No 151, (1939); ***The Phenomenon of Rupture in Solids***, Ibid No 153, (1939).
Disponível em:
< http://www.barringer1.com/wa_files/Weibull-1939-Strength-of-Materials.pdf>
Acesso em: 20 de mar.2011.

[66] WEIBULL, W. A Statistical Distribution Function of Wide Applicability. ***J. Appl. Mech***., v. 18, p. 293-297, 1951.

[67] SILVA, W.V.J. ***Probabilidade de Cobertura dos Intervalos de Confiança Assintótico, p-Bootstrap e t-Bootstrap, para Alguns Parâmetros da Distribuição de Weibull.*** 2005. Monografia (trabalho de conclusão de curso) – Departamento de Estatística – Centro de Ciências Exatas- Universidade Estadual de Maringá. Paraná. 94 p. Disponível em:
<http://www.des.uem.br/uploads/trabalhos_conclusao/1124193425.pdf>

Acesso em: 20 de maio de 2012.

[68] MEYER, P.L. ***Probabilidade – aplicações à estatística.*** Livros Técnicos e Científicos, 1976. cap. 11, aplicações à teoria da confiabilidade. p. 251-252.

[69] MENGEGAZZO, A.P.M.; PASCHOAL, J.O.A; ANDRADE, A.M; CARVALHO, J.C.; GOUVÊA, D. Avaliação de resistência mecânica e módulo de Weibull de produtos tipo grês porcelanato e granito. ***Cerâmica Industrial***, v. 7, n. 1, p. 24-32, 2002. Disponível em:
< http://pintassilgo2.ipen.br/biblioteca/2002/14164.pdf>
Acesso em: 25 de março de 2012.

[70] BEREZOWSKI, L.R.; NETO, C.M.; MELO, F.C.L. Avaliação da Resistência Mecânica de Cerâmicas À Base de Carbeto de Silício. ***Biblioteca do Instituto tecnológico de aeronáutica (ITA).***Disponível em:
<http://www.bibl.ita.br/viiiencita/Avaliacao%20da%20resistencia%20meccnica%20de%20ceramicas%20a%20base%20de%20carbeto%20de%20silicio.pdf>
Acesso em: 30 de abril de 2012.

[71] JÚNIOR, A.R.M.; ZANOTTO, E.D. Sobre a Determinação dos Parâmetros de Weibull. ***Cerâmica***, v. 38, p. 7-11, 1992.
Disponível em:
<http://www.lamav.ufscar.br/artpdf/c38w.pdf>
Acesso em: 10 de janeiro de 2012.

[72] MEDEIROS, A.C.S. Preparo e uso de soluções salinas saturadas para a caracterização fisiológica de sementes florestais. ***EMBRAPA.***
Disponível em:
< www.cnpf.embrapa.br/publica/circtec/edicoes/circ-tec125.pdf.>
Acesso em: 25 jun. 2010.

[73] CASTAGNET, M. ***Avaliação da compressibilidade de misturas de pós de nióbio e alumínio ativadas mecanicamente***. 2008. Dissertação

(mestrado). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP, São Paulo. 80 p. Disponível em:
http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85134/tde-21082009-175647/pt-br.php>
Acesso em: 10 de maio de 2010.