

# CARACTERIZAÇÃO DE COMPACTOS DE $Al_2O_3$ OBTIDOS POR GELCASTING

**Matias, E. M.<sup>1</sup>; Dellú, M. Jr.<sup>2</sup>; Araújo, H. S.<sup>3</sup>; Kabayama, H.W.<sup>4</sup>;  
Albers, A. P. F.<sup>5</sup> e Ortega, F. S.<sup>6</sup>**

<sup>1 2 3 4 5 6</sup> UNIVAP/IPD, Av. Shishima Hifumi, 2911, São José dos Campos –SP, eduardo.matias@gm.com  
, dellujr@yahoo.com.br hugo\_santana\_aero@yahoo.com.br hugo\_kabayama@yahoo.com.br  
albers@univap.br, fortega@univap.br,

**Resumo** - A conformação fluida de materiais cerâmicos permite um controle mais efetivo sobre as heterogeneidades que, em muitos casos, comprometem o produto final, além de possibilitar um maior controle sobre a homogeneidade microestrutural do compacto. Dentre os diversos processos existentes o Gel casting destaca-se devido ao baixo custo do processo e à capacidade de moldar peças com formatos complexos. Este trabalho teve por objetivo produzir, caracterizar as propriedades de corpos-de-prova fabricados pelo processo acima citado, variando-se a concentração de sólidos na suspensão.

**Palavras-chave:** *Gel casting*, Alumina, Concentração de Sólidos.

**Área do Conhecimento:** Engenharias.

## Introdução

A conformação de materiais cerâmicos a partir de suspensões apresenta potenciais vantagens, tais como a obtenção de uma microestrutura mais homogênea e isenta de defeitos, quando comparada com técnicas tradicionais de processamento dos materiais cerâmicos, tais como prensagem.

Várias técnicas foram desenvolvidas nos últimos anos com o intuito de permitir a conformação fluida de peças cerâmicas densas com geometria complexa e de conferir ao compacto verde maior resistência mecânica, de modo que possa ser manipulado com facilidade ou até mesmo submetido a usinagem<sup>(1)</sup>. Algumas destas técnicas são baseadas na formação de um gel físico e/ou químico, após conformação da suspensão cerâmica, convertendo-a de um líquido viscoso em um sólido elástico<sup>(2, 3)</sup>. Dentre estas, o processo gelcasting destaca-se por apresentar características únicas como baixa viscosidade da suspensão, cura rápida e alta resistência mecânica a verde<sup>(4)</sup>. Neste processo, a gelificação é obtida através da polimerização “in situ” de monômeros solúveis em água, formando uma rede de cadeias ramificadas e com ligações cruzadas que causam uma drástica mudança nas propriedades viscoelásticas da suspensão à medida que a reação se desenvolve, culminando em um corpo rígido gelificado. A concentração de sólidos na suspensão é um dos fatores que afeta as propriedades dos compactos a verde, bem como a velocidade com que ocorre a polimerização.<sup>(5)</sup>

O objetivo desse trabalho foi investigar o efeito da concentração de sólidos nas suspensões

utilizadas para a conformação de compactos cerâmicos obtidos pela técnica de *gel casting*, caracterizando-os a verde por retração linear de secagem, porosidade e densidade aparentes, porosimetria de mercúrio e compressão diametral.

## Materiais e Métodos

O estudo foi realizado utilizando-se suspensões aquosas de  $Al_2O_3$  (A-1000 SG, Alcoa,  $D_{50} \cong 0,3 \mu m$ ). As concentrações de sólidos nas suspensões foram de 30, 40, 50 e 55% em volume. Para se obter as curvas de defloculação com cada teor de sólidos, as suspensões foram preparadas adicionando-se, inicialmente, o pó ao líquido. Nas suspensões com teor de sólidos mais elevado foi necessário acrescentar algumas gotas de defloculante (poliacrilato de amônio, DISPERSAL 130, Lubrizol), para facilitar a mistura. Em seguida, foram feitas novas adições de defloculante, até atingir 2% em relação a massa da alumina. Após cada adição, a suspensão foi misturada em moinho de bolas por 15 minutos para completa homogeneização e em seguida mediu-se sua viscosidade aparente em um viscosímetro Brookfield, modelo LV DV-II+, com rotação de 40 rpm, determinando-se a curva de defloculação das suspensões. A concentração de defloculante empregada na preparação das suspensões utilizadas para produzir os corpos-de-prova foram baseadas nestas curvas de defloculação, correspondendo ao valor que resultou em viscosidade mínima.

Na conformação dos corpos-de-prova, foi utilizada como meio líquido uma solução aquosa de 20% de monômeros (Hidroximetil-acrilamida, HMAM e Metacrilamida, MAM, em proporção

molar de 1:1), já contendo defloculante em concentração ótima, obtida anteriormente. Em seguida o pó foi adicionado até as concentrações de sólidos desejadas serem atingidas. As suspensões foram homogêneas em moinho de bolas e em seguida divididas em alíquotas de 40g, às quais adicionou-se o catalisador e o iniciador sob forte agitação. Após a homogeneização, a suspensão foi vertida em moldes cilíndricos de PVC fixos sob uma base plana, onde ocorreu a gelificação. Os corpos-de-prova foram desmoldados após permanecerem por 24h em temperatura ambiente e em seguida secos a 100 °C por 24 h.

O tempo de gelificação foi avaliado medindo-se a viscosidade aparente da suspensão ao longo do tempo, em um viscosímetro Brookfield, modelo LV DV-II+, com rotação constante de 40 rpm, com o intuito de se identificar o tempo necessário para o início da gelificação. Esta medida permite determinar o tempo durante o qual a suspensão pode ser trabalhada em operações como mistura, aplicação de vácuo e moldagem.

A retração linear de secagem foi calculada após a secagem, em função das dimensões iniciais do molde e dos corpos-de-prova a verde.

A densidade aparente e a porosidade aparente dos corpos-de-prova a verde foi obtida pelo método de imersão, baseado no princípio de Arquimedes, utilizando-se querosene como fluido, para evitar-se a desagregação dos compactos, conforme a norma ASTM C 373–88<sup>(6)</sup>.

A distribuição do tamanho de poros nos corpos-de-prova a verde foi avaliada por porosimetria de mercúrio (Micromeritics - Poresizer 9320).

O módulo de ruptura foi calculado através do teste compressão diametral dos corpos-de-prova, de acordo com a norma ASTM C 496–90<sup>(7)</sup>.

## Resultados

A Figura 1 apresenta as curvas de deflocação das diferentes suspensões estudadas, onde nota-se que suspensões com menor fração volumétrica de sólidos necessitam de menor quantidade de defloculante para atingirem a viscosidade mínima. Nota-se também que a viscosidade das suspensões aumenta com o teor de sólidos, conforme previsto em vários modelos teóricos<sup>(2, 8)</sup>.

Baseando-se na Figura 1, determinou-se os teores de defloculante utilizados nas diferentes suspensões, que foram de 0,5; 0,8, 1,0 e 1,0% em massa para suspensões com concentração de sólidos de 30, 40, 50 e 55%, respectivamente. A concentração de defloculante utilizada foi ligeiramente superior ao teor referente ao ponto de viscosidade mínima, pois desta forma erros operacionais não comprometem os resultados.

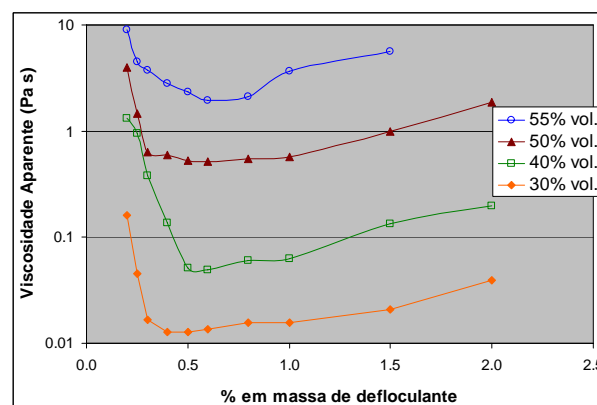


Figura 1: Curvas de deflocação de suspensões obtidas com alumina A-1000 SG com diferentes frações volumétricas.

A Figura 2 mostra a variação da viscosidade relativa (viscosidade num instante  $t$  / viscosidade inicial) em função do tempo, evidenciando o início da gelificação e o tempo de trabalhabilidade de suspensões com diferentes teores de sólidos e concentração de iniciador e catalisador. Para a obtenção do tempo de polimerização das suspensões com frações volumétricas 0,3, 0,4 e 0,5 de sólidos, foram utilizadas 11 gotas de catalisador (TEMED) e 11 gotas de iniciador (APS). Na fração de sólido de 0,55 foi necessário diminuir a quantidade de catalisador e iniciador para 6 gotas, devido ao menor tempo para o início da reação, permitindo cronometragem do tempo.

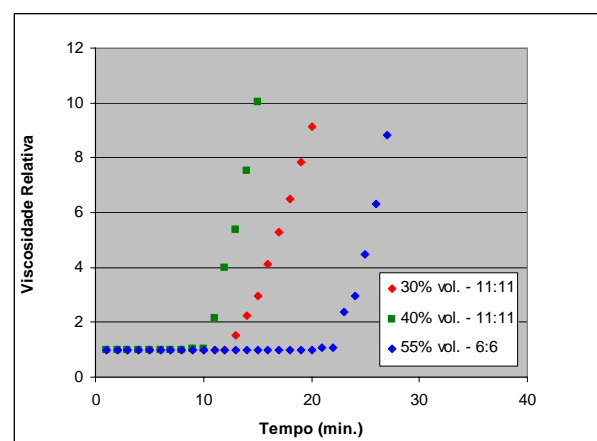


Figura 2 – Variação da viscosidade relativa (viscosidade num instante  $t$  / viscosidade inicial) em função do tempo, após a adição de catalisador e iniciador à suspensão.

A Figura 3 apresenta a densidade aparente (a) e porosidade aparente (b) dos corpos-de-prova. Nota-se que suspensões com maiores frações volumétricas de sólidos resultam em compactos com maior densidade aparente.

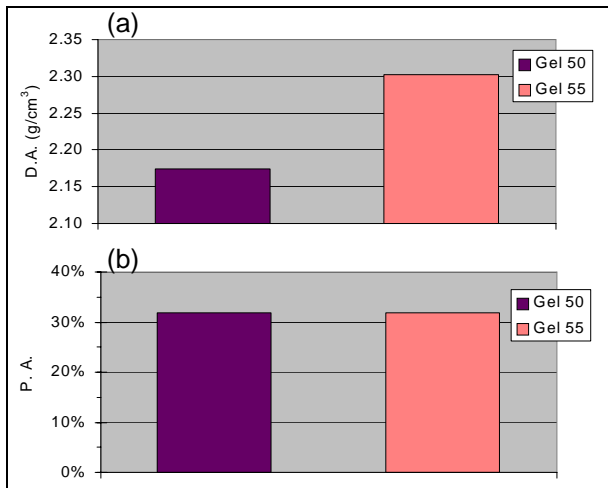


Figura 3 – Densidade Aparente (a) e Porosidade Aparente (b) dos corpos-de-prova a verde.

A densidade aparente dos corpos produzidos com a suspensão contendo 55 vol.% de sólidos foi mais elevada do que a dos corpos produzidos com a suspensão contendo 50 vol%. A Figura 3 (b) mostra, por outro lado, que a porosidade aparente foi aproximadamente a mesma, contrastando com os valores de densidade aparente.

A Figura 4 apresenta a retração linear de secagem dos corpos-de-prova.

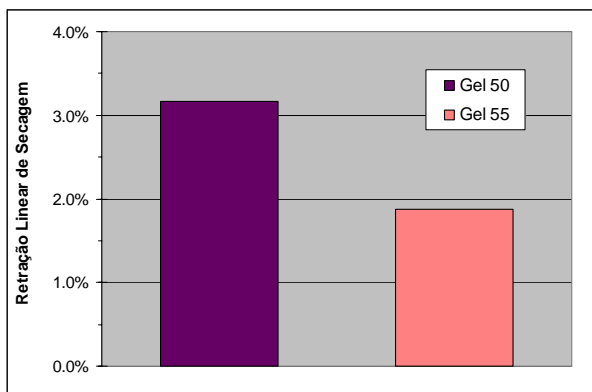


Figura 4 – Retração linear média pós-secagem.

Os corpos-de-prova produzidos a partir de suspensões com 30% e 40% em volume de sólidos trincaram durante a secagem, devido à alta retração apresentada por essas composições, que resultou em altas tensões internas. Este fato confirma que suspensões com baixos teores de sólidos são inadequadas para produzir corpos densos através da técnica de *gel casting* <sup>(4, 5)</sup>.

A Figura 5 apresenta a distribuição de tamanho de poros nos corpos-de-prova.

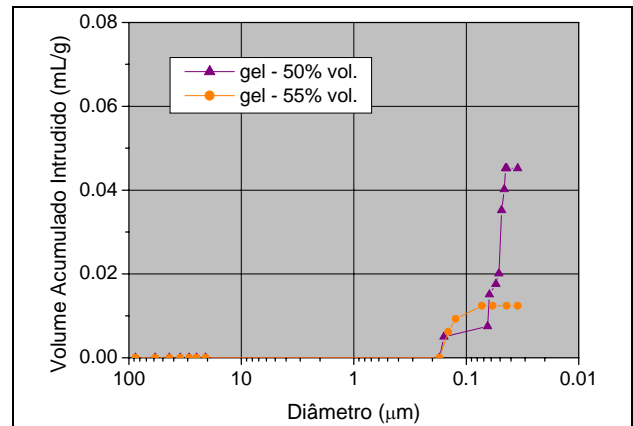


Figura 5: Distribuição do tamanho de poros nos corpos-de-prova.

Observa-se que, na amostra produzida com a suspensão mais concentrada, o volume de mercúrio intrudido foi menor, o que evidencia a menor porosidade aparente do compacto a verde. De modo geral, a distribuição de tamanhos de poros foi estreita e o diâmetro médio dos poros, pequeno. Esta característica é associada a poros existentes apenas nos interstícios entre as partículas e à inexistência de aglomerados.

A Figura 6 apresenta os resultados do ensaio de compressão diametral.

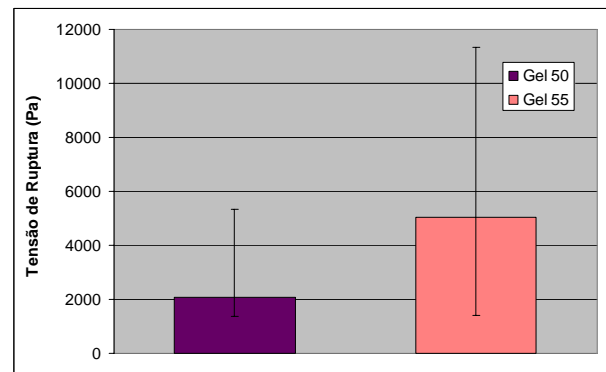


Figura 6 – Tensão de ruptura obtidos no ensaio de compressão diametral.

Destacam-se os altos valores obtidos, em comparação a valores obtidos por técnicas convencionais de moldagem de materiais cerâmicos. Porém houve baixa reprodutibilidade nos valores obtidos, especialmente para os corpos produzidos com a suspensão mais concentrada.

## Discussão

O consumo mais elevado de defloculante em suspensões com maior concentração de sólidos pode estar relacionado a uma mudança na conformação das cadeias de poliácrlato, decorrentes de alterações físico-químicas do

sistema, tais como pH e maior concentração de sais solúveis na fase líquida, o que leva a um envelhecimento das cadeias, que passam a recobrir uma área menor na superfície das partículas<sup>(3, 8)</sup>.

Com relação à gelificação das suspensões, a polimerização se dá pelo mecanismo de iniciação e propagação, onde a iniciação é induzida quimicamente pela formação de radicais livres provenientes da dissociação do APS. Durante a propagação ocorre a formação de ramificações e de ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas que estão se formando, o que acarreta uma drástica mudança no comportamento reológico da suspensão. A figura 2 mostra o início desta mudança, caracterizado pela súbita elevação da viscosidade aparente da suspensão. Verifica-se que o aumento do teor de sólidos na suspensão provoca uma redução no seu tempo de trabalhabilidade, como fica evidente ao se comparar o tempo para o início da reação das suspensões com 30% e 40% de sólidos. O maior tempo de trabalhabilidade observado na suspensão com 55% de sólidos deveu-se à redução na quantidade de iniciador e catalisador adicionados à suspensão.

O maior valor de densidade aparente observado para os corpos produzidos a partir da suspensão com 55% de sólidos demonstra que as partículas se organizaram de forma mais compacta, o que evidencia uma das vantagens de se trabalhar com suspensões com elevado teor de sólidos no processo *gel casting*<sup>(3, 4)</sup>. A discrepância observada entre os valores de densidade aparente e porosidade aparente pode ser explicada se admitirmos que os compactos produzidos por *gel casting* apresentam uma parcela dos poros vedados devido à presença do polímero resultante da gelificação. Isso se reflete na redução da porosidade aparente, que considera apenas os poros abertos, em relação aos valores esperados a partir da densidade aparente, que considera poros abertos e fechados. Esta hipótese é confirmada pelos resultados de porosimetria de mercúrio, onde se observou baixo volume intrudido nas amostras, especialmente naquela produzida com a suspensão contendo 55% de sólidos.

A elevada retração de secagem observada está associada ao fato de que o volume da amostra gelificada é igual ao da suspensão que lhe deu origem, incluindo toda a água nela contida, a qual será eliminada apenas na secagem. Assim, quanto maior a concentração de sólidos na suspensão, menor será o volume de água a ser eliminado, resultando em menor retração.

A alta resistência mecânica apresentada demonstra a superioridade da rede polimérica que percola o compacto, em comparação com polímeros lineares normalmente usados como ligantes. A grande variabilidade nos valores de resistência mecânica foi associada à gelificação

local, na região em que o iniciador (APS) entrou em contato com a suspensão, o que levou à formação de um compacto heterogêneo.

## Conclusão

O processamento a partir de suspensões mais concentradas envolve maiores dificuldades, tais como maior consumo de defloculante e aumento da viscosidade da suspensão, além de resultar em menor tempo de trabalhabilidade. Apesar dessas dificuldades, os compactos produzidos com suspensões mais concentradas apresentam: maior densidade aparente, o que facilita a densificação durante a queima; menor retração linear, o que reduz o risco de formação de trincas e deformação da peça durante a secagem; maior resistência mecânica a verde, o que possibilita que operações de acabamento sejam efetuadas com risco reduzido de causar danos à peça. Essas vantagens justificam os esforços no sentido de se desenvolver métodos adequados para trabalhar com suspensões altamente concentradas.

## Referências

1. LANGE, F. F. – "Powder Processing Science and Technology for Increased Reliability", J. Am. Ceram. Soc., 72 [1] (3-15), 1989.
2. REED, J. S. - Introduction to the Principles of Ceramic Processing, John Wiley and Sons, 1988.
3. SIGMUND, W. M.; BELL, N. S.; BERGSTRÖM, L. – Novel powder-processing methods for advanced ceramics. J. Am. Ceram. Soc. V. 83, n. 7, p. 1557-74, 2000.
4. YOUNG, A. C.; OMATETE, O. O., JANNEY, M. A.; MENCHHOFER, P. A. – Gelcasting of alumina. J. Am. Ceram. Soc. V. 74, n. 3, p. 612-8, 1991.
5. SEPULVEDA, P. – Gelcasting foams for porous ceramics, Am. Ceram. Soc. Bull., v. 76, n. 10, p. 61-5, 1997.
6. ASTM C 373-88: Standard test method for water absorption, bulk density, apparent porosity and apparent specific gravity of fired whiteware products. Philadelphia, 1988.
7. ASTM C 496-90: Standard test method for splitting tensile strength of cylindrical concrete specimens. Philadelphia, 1990.
8. OLIVEIRA, I. R., STUDART, A. R., PILEGGI, R. G., PANDOLFELLI, V. C. – "Dispersão e Empacotamento de Partículas, Princípios e Aplicações em Processamento Cerâmico", Fazendo Arte Editorial, 2000.