

MAPEAMENTO TRIDIMENSIONAL DE FRAÇÕES POROSAS PARA CARACTERIZAÇÃO DA CONFORMAÇÃO CERÂMICA DE SUSPENSÕES COLOIDAIS DE TITÂNIA

P. C. R. de O. Caltabiano; L. R. de O. Hein.
Avenida Ariberto Pereira da Cunha 333, Guaratinguetá – SP,
CEP: 12516-410, Tel: (12)3123 2873, email: pietrocarelli@hotmail.com
Universidade Estadual Paulista – UNESP – Campus de Guaratinguetá

Resumo

Este trabalho visa caracterizar cerâmicos de dióxido de titânio conformados por consolidação com amido e sem amido. A caracterização compreendeu a análise da distribuição espacial dos poros e dos valores de micro dureza nos cerâmicos sinterizados. Os cerâmicos foram analisados por: microscopia quantitativa, para o mapeamento tridimensional e análise estatística por variância da distribuição das frações porosas nos cerâmicos conformados com e sem amido; e microdureza para comparar a influência do amido nas propriedades mecânica do cerâmico. Os resultados mostraram que houve uma boa consolidação dos cerâmicos; e que as amostras sem adição de amido apresentaram maior densificação e valores de microdureza mais elevados.

Palavras-chave: Mapeamento 3D, Dióxido de Titânio, Microscopia, Suspensão Cerâmica.

INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas foram desenvolvidas diversas técnicas para processamento de materiais cerâmicos. O método de conformação direta “Direct-Casting” é um exemplo. Neste processo a cerâmica é desenvolvida pela consolidação de uma suspensão coloidal baseada no sistema da argila, onde a plasticidade, produzida pela ação das forças entre as partículas, é criada por

materiais orgânicos. A partir de então materiais orgânicos e plásticos passaram a serem pesquisados para sua utilização na fabricação de materiais cerâmicos, visando melhorar a capacidade de processamento ⁽¹⁾. Contudo, cerâmicos produzidos por esta técnica apresentam poros em sua estrutura devido à queima dos materiais orgânicos utilizados e devido a secagem da fase líquida da suspensão.

A presença de poros nos materiais altera suas propriedades físicas e mecânicas. Fatores como o tamanho, a forma e a distribuição dos poros proporcionam características específicas para cada material. Para tornar o material mais vantajoso é necessário controlar a formação morfológica da estrutura conforme a aplicação desejada ⁽²⁾.

O processo conformação por consolidação com amido, “*starch consolidation*”, é uma variante da técnica de conformação direta muito estudada com a finalidade de obter cerâmicas com porosidade controlada e, conseqüentemente, propriedades mais homogêneas. Esta técnica se baseia nas propriedades geleificantes dos amidos, que atuam como ligantes e formadores de poros. Também são fatores atrativos para a utilização dessa técnica, a relação custo benefício e o processo ambientalmente correto ^(3,4,5).

Atualmente as técnicas de caracterização microscópicas mais utilizadas para analisar a porosidade utilizam apenas uma superfície do material para avaliá-lo, não considerando o aspecto volumétrico. Em casos de materiais heterogêneos a análise de uma única superfície do material, não fornece dados aplicáveis a toda estrutura, induzindo a erros de análise.

Visando caracterizar o material como um todo, propõe-se a utilização de uma metodologia desenvolvida pelo grupo de pesquisa de materiais cerâmicos FEG/UNESP, aprimorada a partir do trabalho de doutorado de Tessie Gouvêa da Cruz ⁽⁶⁾, para a construção de um mapa 3D no qual se pode observar, ao longo do material, a distribuição das regiões mais e menos porosas do volume analisado.

Com base na análise microscópica proposta poderá ser observada a influência do amido na distribuição da porosidade ao longo do volume do cerâmico, e a influência da adição do amido da microdureza do cerâmico.

MATERIAIS E MÉTODOS

Foram preparadas duas suspensões cerâmicas com 50% do volume sólido, sendo uma suspensão com 15% do volume de sólidos de amido e a outra sem adição de amido. Foi utilizado o dispersante DISPERLAM LA. As suspensões foram homogeneizadas em um moinho de bolas, vertidas nos moldes, e secas a temperatura de 70°C por 2 horas. As amostras foram armazenadas em temperatura ambiente por 24 horas e retiradas do molde; em seguida as amostras foram secas novamente a 70°C por mais 2 horas para perda da umidade residual. Em seqüência as amostras foram pré-sinterizadas a 1100°C e sinterizadas a 1450°C por 1 hora cada.

Para o mapeamento tridimensional e análise estatística em função da variância, as amostras foram seccionadas ao longo do diâmetro e as superfícies formadas foram preparadas e analisadas em um microscópio óptico Nikon I Epiphot 200. As imagens das superfícies foram adquiridas seqüencialmente e processadas utilizando o programa NIH Image J. Cada imagem passou por um processo de limiarização para selecionar os poros e possibilitar o cálculo da fração porosa em cada campo.

Para a construção dos mapas 3D converteu-se os valores de fração porosa para valores binários, tomando como base a média total da fração porosa em todas as superfícies. Para valores acima da média atribuiu-se o valor “1” e para valores abaixo da média, valor “0”. Utilizando-se o *plugin Volume Viewer* (<http://rsb.info.nih.gov/ij/plugins/volume-viewer.html>) desenvolvido por Kai Uwe Barthel, obteve-se uma imagem 3D da distribuição espacial das regiões mais densas e mais porosas, ou seja, com frações porosas menores e maiores que a média.

Na análise estatística utilizou os valores de fração porosa para avaliar sua distribuição dentro do volume da amostra, considerando a amostra de volume V dividido em N blocos de volume V / N numerados de 1 a N . As medições de um determinado elemento da microestrutura, no caso frações porosas, são efetuadas

para cada bloco e os resultados são apresentados numa matriz, na forma de uma série de vetores (V_{ij}), compondo assim o volume de partículas objeto (figura 1).

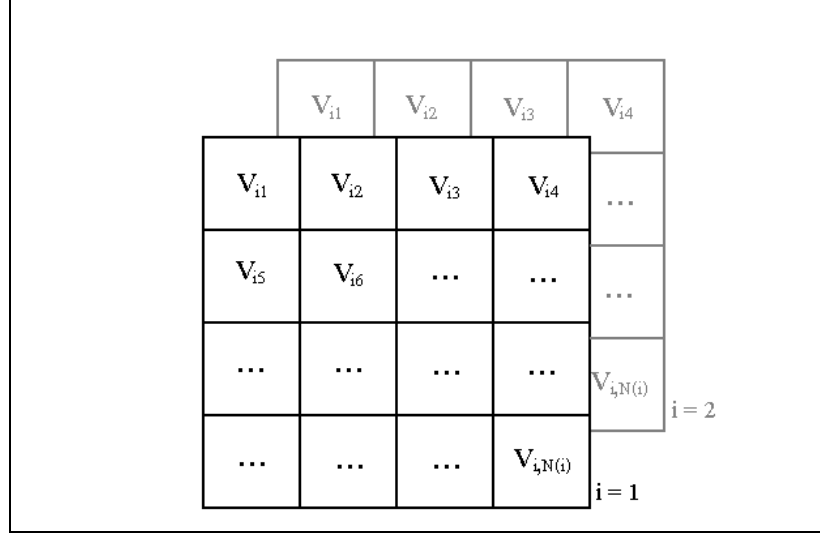


Figura 1 – Modo de organização dos valores mensurados.

$$V_i = [V_{i1}, V_{i2}, V_{i3}, \dots, V_{i,N(i)}] \quad (A)$$

Onde: “V” o valor medido; “i” representa o número do bloco; “j” o número da imagem dentro do bloco; e “N(i)” o total de imagens por bloco.

Esta análise consiste em comparar a variância dos valores dentro de cada bloco e entre os blocos. Para esse efeito, são definidas as seguintes variâncias.

(a) Variância total:

$$VAR_T(V) = \sum_{i=1}^{i=N} \sum_{j=1}^{j=N(i)} [V_{ij} - E(V)]^2 \quad (B)$$

(b) Variância dentro dos blocos:

$$VAR_w(V) = \sum_{i=1}^{i=N} \sum_{j=1}^{j=N(i)} [V_{ij} - E_i(V_i)]^2 \quad (C)$$

(c) Variância entre os blocos:

$$VAR_b(V) = \sum_{i=1}^{i=N} N(i) [E_i(V_i) - E(V)]^2 \quad (D)$$

Essas três variâncias são relacionadas da seguinte forma:

$$VAR_T = VAR_w + VAR_b \quad (E)$$

O ensaio de microdureza Vickers foi realizado no equipamento Shimadzu HMV-2T. A impressão foi realizada sobre a superfície polida, a temperatura ambiente, e com uma carga de 100 gf por 15 segundos.

RESULTADOS

Análise Estatística

Visto que relação estereológica possibilita relacionar valores de área com de volume ⁽⁷⁾, desta forma os valores de fração porosa mensurados nas camadas foram extrapolados para valores de volume, conseqüentemente a camada foi considerada como um bloco.

Os resultados apresentados na tabela 1 e figura 2 mostram que, dentre os cerâmicos, o fabricado sem amido apresentou o melhor resultado. O cerâmico fabricado sem amido apresentou baixa variância quando comparado com o cerâmico fabricado com amido; e valores de variâncias dentro do bloco e variância entre os blocos próximos, o que significa que a dispersão dos valores de fração porosa foi regular dentro volume da amostra.

Tabela 1 – Dados da análise estatística por Variância.

	Variância Dentro dos Blocos (VAR w)	Variância Entre os Blocos (VAR b)	Variância Total (VAR t)
Com amido	29 685	80 208	109 893
Sem amido	30 063	31 027	61 091

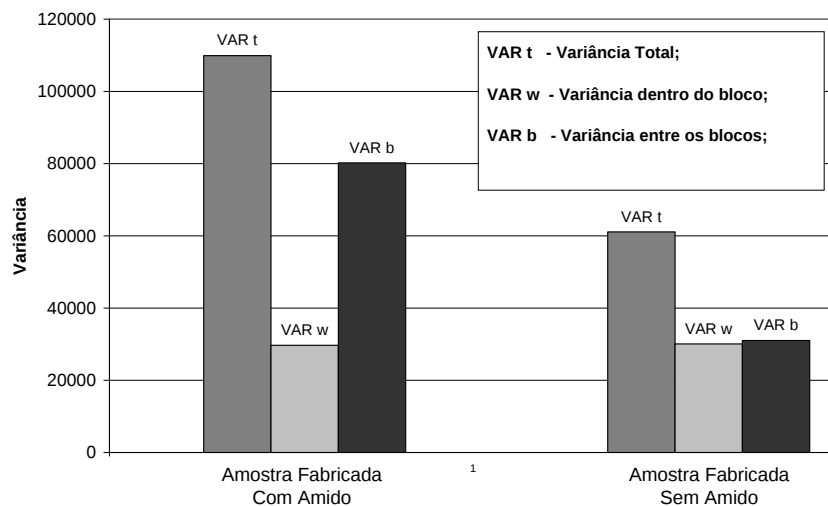


Figura 2 – Dados da análise estatística por Variância.

Na figura 3 é apresentado um gráfico da variância em cada bloco. Na amostra fabricada sem amido a variância mudou significativamente de um bloco para outro, indicando diferenças consideráveis na amplitude das faixas dos valores de frações porosas de todos os blocos. Na amostra fabricada sem amido ocorreu mudança significativa nos valores da variância entre o bloco 2 e 3, indicando menor heterogeneidade da estrutura.

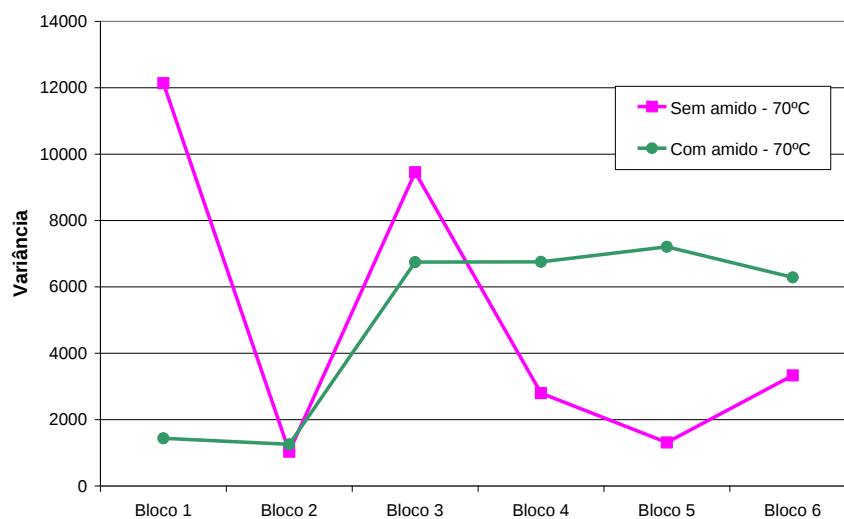


Figura 3 – Variância nas camadas das amostras

A maior dispersão de valores nas amostras fabricadas com amido pode ser atribuída a problemas com a homogeneização da suspensão, que não foi suficiente para desaglomerar adequadamente os grãos de amido. Outros fatores a serem considerados são: ação irregular dos mecanismos de secagem; e instabilidade do dispersante.

Mapeamento Tridimensional

No mapeamento tridimensional (figuras 4 e 5) observa-se a distribuição das regiões mais e menos porosas nos volumes analisados, as regiões brancas correspondem às regiões mais densas da amostra, enquanto o volume restante dentro do bloco corresponde às regiões com porosidade acima da média.

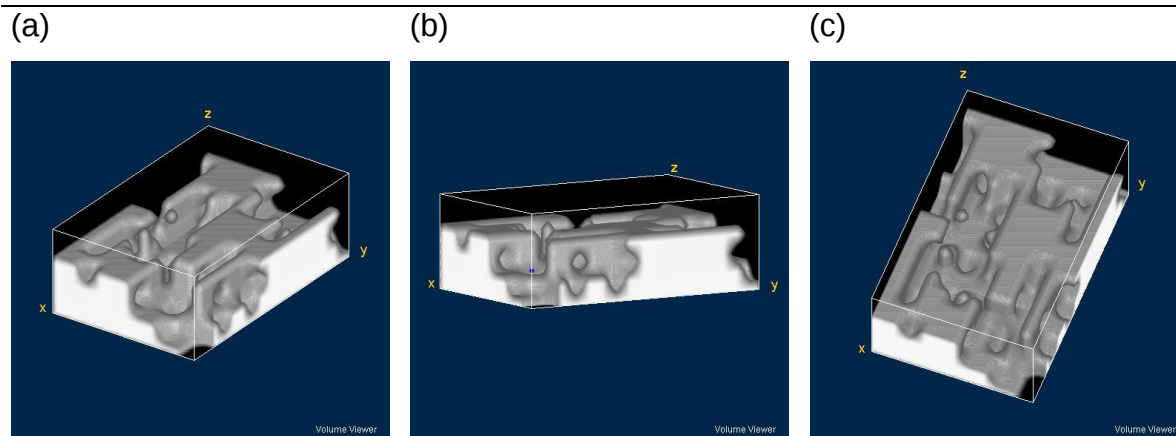


Figura 4 – Distribuição espacial 3D da fração porosa na amostra fabricada com amido.

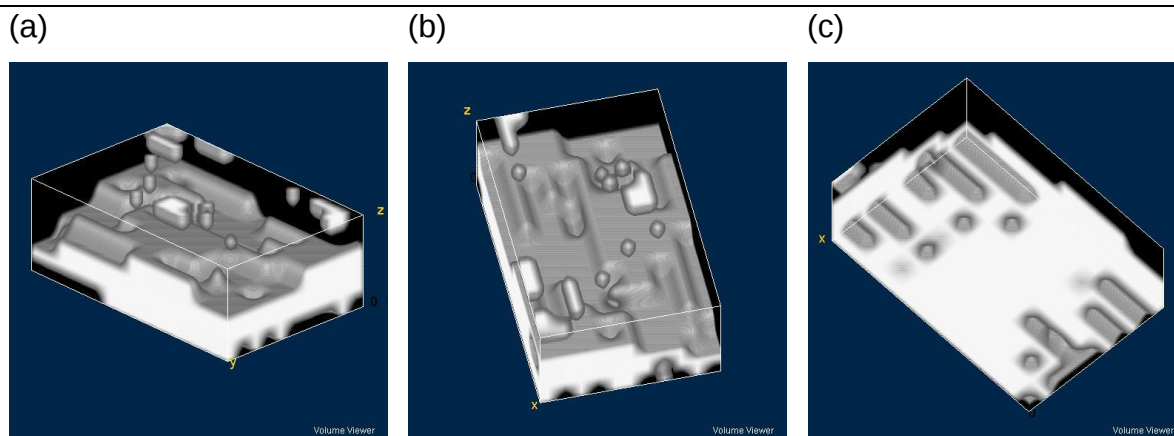


Figura 5 – Distribuição espacial 3D da fração porosa na amostra fabricada sem amido.

Observa-se que em ambos os cerâmicos a região da base apresentou maior densidade que a superfície, o que pode ser consequência de: decantação das partículas cerâmicas; ou secagem, pois em casos onde a secagem ocorre preferencialmente por uma superfície, à atuação de mecanismos capilares induz um gradiente no empacotamento das partículas, ou seja, as regiões mais distantes da superfície de secagem apresentam maior empacotamento que as próximas.

Microdureza

Os resultados obtidos na microdureza (Tabela 2) mostram que a dureza da amostra fabricada sem amido foi superior a da fabricada com amido. Por meio da análise microscópica observou-se também que na amostra fabricada com amido a indentação originou a propagação de trincas, sendo estas marcas de impressão desconsideradas para o cálculo de microdureza (Figura 6).

Tabela 20 - Valor de microdureza das amostras

Com Amido	Sem Amido
461 HV	875 HV

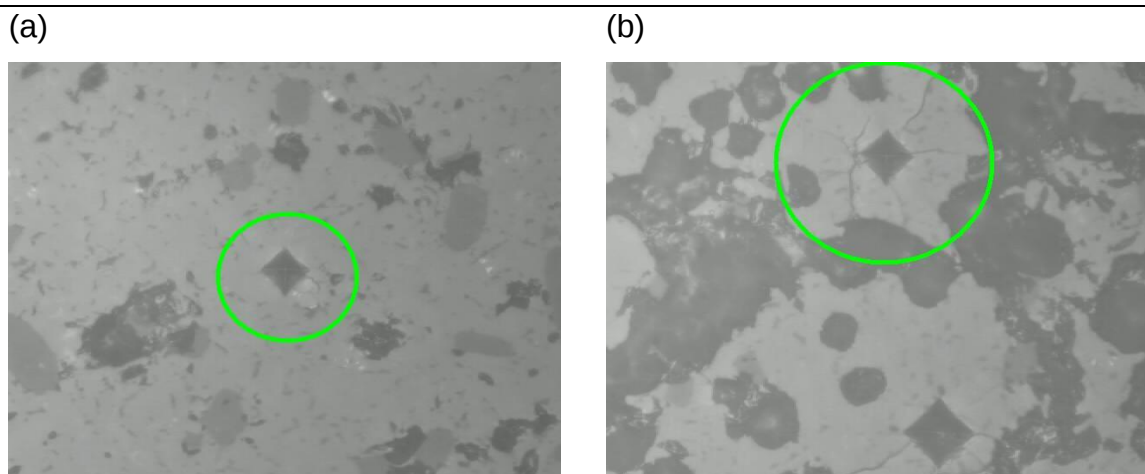


Figura 6 – Amostras sem amido: (a) impressão em região com boa tenacidade; (b) impressão Vickers causando microtrincas.

Segundo a literatura⁽⁸⁾ os valores de microdureza para filmes de TiO_2 variam entre 820 HV e 866HV, em função da técnica utilizada. Comparando os valores da literatura com os apresentados na tabela 2, observa-se que as amostras fabricadas sem amido apresentaram valores próximos aos da literatura; enquanto que as fabricadas com amido, a microdureza foi comprometida pela alta porosidade, originada pela queimas dos grânulos de amido.

CONCLUSÃO

As análises mostraram que a presença do amido, como agente ligante, não é indispensável para a conformação de suspensões cerâmicas, sendo possível obter cerâmicos com boa integridade sem a adição do mesmo, embora seu efeito como formador de poros seja significativo. A adição de amido também se mostrou prejudicial à homogeneidade estrutural e à resistência, pois o cerâmico fabricado com amido apresentou maior dispersão de valores de fração porosa, como observado na análise de variância, e menor valor de microdureza.

Contudo, conforme observado no mapeamento tridimensional, a técnica de conformação direta também podem sofrer influência de outros fatores, como secagem e decantação, visto que os valores de fração porosa foram menores na

região inferior da amostra. Utilizando essa ferramenta é possível avaliar, quantitativamente e qualitativamente, a influência de alterações nos parâmetros de processos sobre a estrutura final dos cerâmicos.

AGRADECIMENTO

Os autores agradecem às agências de fomento pelos auxílios recebidos: FAPESP – Processos 2005/02608-0 (bolsa IC), 2006/04922-6 e 2007/02346-0(auxílios regulares); CNPq - Processo 307271/2007-2 (bolsa de produtividade em pesquisa).

REFERÊNCIAS

[1] SIGMUND, W. M.; BELL, N. S.; BERGSTRÖM, L. Novel Powder-Processing Methods for Advanced Ceramics. **Journal of the American Ceramic Society** 83 [7] 1557-74 (2000).

[2] ISHIZAK, K.;KOMARNENI,S.;NANKO, M.; **Porous Materials, Process Technology and Applications**. P.1-7.1946

[3] LYCKFELDT, O.; FERREIRA, J. M. F. Processing of Porous Ceramics by ‘Starch Consolidation’. **Journal European Ceramic Society**. 18 (1998) 131–140.

[4] GREGOROVÁ, E.; PABST, W.; BOHACENKO, I.. Characterization of different starch types for their application in ceramic processing. **Journal European Ceramic Society** 26 (2006) 1301-1309.

[5] MILLÁN, A. J., MORENO, R., NIETO, M.I., Thermogelling polysaccharides for aqueous gelcasting - Part I: a comparative study of gelling additives. **Journal European Ceramic Society** 22 (2002) 2209–2215.

[6] CRUZ, T. G., **Técnicas de Microscopia Óptica e Processamento Digital de Imagens na Caracterização Microestrutural de Cerâmicas Porosas Conformadas por Consolidação com Amido**. Guaratinguetá, 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica – Área de Concentração: Projetos e Materiais) – Faculdade de Engenharia – UNESP.

[7] KURZYDŁOWSKI, K. J.; RALPH, B.. **The Quantitative Description of the Microstructure of Materials**. CRC Press, 1995

[8] LIN, X.; ZENG, Y.; LEE, S. W.; DING, C.. Characterization of alumina-3 wt.% titania coating prepared by plasma spraying of nanostructured powders. **Journal of the European Ceramic Society**. 24 (2004) 627–634

[9] CTIBOR, P.; BOHAÁČ, P.; STRANYÁNEK, M.; CTVRLÍK, R.. Structure and mechanical properties of plasma sprayed coating of titania and alumina. **Journal of the European Ceramic Society** 26 (2006) 3509–3514

THREE-DIMENSIONAL MAP OF POROUS FRACTION TO CHARACTERIZE TITANIUM DIOXIDE CERAMICS SHAPED BY COLLOIDAL SUSPENSION

ABSTRACT

This work aims to characterize titanium dioxide ceramics conformed by consolidation using suspensions with starch and without starch. The characterization investigates a spatial distribution of pores and microhardness values of sintered ceramics. The analysis process include: quantitative microscopy, to build a three-dimensional map and to make a statistical variance analysis of the fraction porous distribution on conformed ceramics; and microhardness testing were made to compare the influence of starch in mechanical properties. Results showed a good consolidation of ceramics, and higher densification and higher microhardness values in ceramics consolidated without starch.

Keywords: Three-dimentional Map, Titanium Dioxide, Microscopy, Ceramics Suspension.