

PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE ESPUMAS VITROCERÂMICAS DO SISTEMA $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (LZSA) PRODUZIDAS POR GELCASTING

I.E.F. Pozzobom¹; G.G. Moraes¹; S. Arcaro¹; F. Raupp-Pereira¹; E.de Sousa²; A.P. Novaes de Oliveira¹

¹Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PGMAT)
Departamento de Engenharia Mecânica (EMC)
Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC)
88040-900 Florianópolis, SC, Brasil

ida@ifsc.edu.br

²Universidade Federal de São Paulo / UNIFESP - São José dos Campos, SP, Brasil

RESUMO

Neste trabalho, a técnica de viscosimetria foi utilizada para avaliar as características reológicas de suspensões preparadas com precursor vitrocerâmico do sistema LZSA ($\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$). A partir da caracterização reológica, foi possível estabelecer condições composicionais adequadas de fração de sólidos, dispersante e monômeros orgânicos. A quantidade de agente espumante para produção de espumas vitrocerâmicas por gelcasting foi determinada pela variação volumétrica após agitação. As espumas resultantes foram submetidas a tratamentos térmicos no intervalo de temperatura compreendido entre 200 e 500°C/60 minutos, para degradação da matéria orgânica e a 950°C/60 minutos para sinterização e cristalização. Com os corpos cerâmicos porosos foram realizadas medidas de retração térmica, densidade aparente, análise microestrutural e resistência mecânica. A adequação das características reológicas do precursor LZSA por gelcasting permitiu a produção de espumas com elevada porosidade (> 90%) aberta e interconectada com boa estabilidade térmica e com resistência mecânica compatível com cerâmicas porosas.

Palavras-chave: Reologia, gelcasting, espumas vitrocerâmicas, cerâmicas porosas.

INTRODUÇÃO

A porosidade de um material exerce influência sobre suas propriedades físicas, tais como densidade, condutividade térmica e resistência mecânica ⁽¹⁾. De fato, o crescente interesse pelas cerâmicas porosas, para diversas aplicações tecnológicas, está associado a sua baixa densidade e condutividade térmica e também a alta área superficial, refratariedade e resistência ao ataque químico. Diversas técnicas de preparação de cerâmicas porosas estão sendo pesquisadas na busca de novos materiais com estruturas com diferentes tamanhos de células, geometria complexa, microestrutura definida e sem a necessidade da etapa de usinagem ^(2,3). Dentre estas, destaca-se o processamento por *gelcasting que consiste na adição de um agente espumante e na polimerização in situ* de monômeros orgânicos previamente adicionados à suspensão cerâmica por meio de reação via radical livre. Este processo permite a produção de estruturas altamente porosas (85-90%), com poros geometricamente esféricos e interconectados, e com elevada resistência à verde ⁽⁴⁾. No entanto, dois inconvenientes, associados a esta técnica, são conhecidos: uso de monômeros considerados neurotóxicos ⁽⁵⁾ e a necessidade de manter a atmosfera inerte durante a produção da espuma. Inúmeras tentativas de uso de monômeros de baixa toxicidade foram descritos na literatura. Neste contexto, derivados do monômero de acrilamida, de baixa toxicidade, e uso de sistemas gelificantes naturais termorreversíveis, não tóxicos e de baixo custo, estão sendo usados ^(5,6,7). No entanto, apesar da toxicidade dos monômeros orgânicos utilizados na produção de espumas cerâmicas, o processamento por gelcasting com tais aditivos orgânicos parece ser ainda a melhor solução para a obtenção de estruturas celulares (porosas), no estado verde, com resistência mecânica adequada.

Para este trabalho uma composição do sistema $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (LZSA) foi escolhida, para produzir espumas vitrocerâmicas, por apresentar boas resistências química e ao choque térmico e baixo coeficiente de expansão térmica linear ($4\text{-}6 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) ⁽⁴⁾. Além disso, as propriedades das espumas vitrocerâmicas podem ser controladas por meio da modificação da composição química, tamanho de partícula do pó vítreo (precursor vitrocerâmico), viscosidade da suspensão cerâmica, concentração dos aditivos e, ainda, tempo e temperatura de tratamento térmico da espuma. Assim, torna-se possível obter diferentes tipos de espumas cerâmicas com propriedades adequadas para uma dada aplicação ⁽⁸⁾.

Este trabalho tem como objetivo avaliar as principais variáveis que influenciam no comportamento reológico de suspensões preparadas para produzir espumas vitrocerâmicas do sistema LZSA pelo processo gelcasting, sem controle atmosférico, as quais serão caracterizadas do ponto de vista de suas propriedades típicas.

MATERIAIS E MÉTODOS

O processo de produção das espumas cerâmicas é mostrado no fluxograma da Figura 1 e descrito em detalhes a seguir.

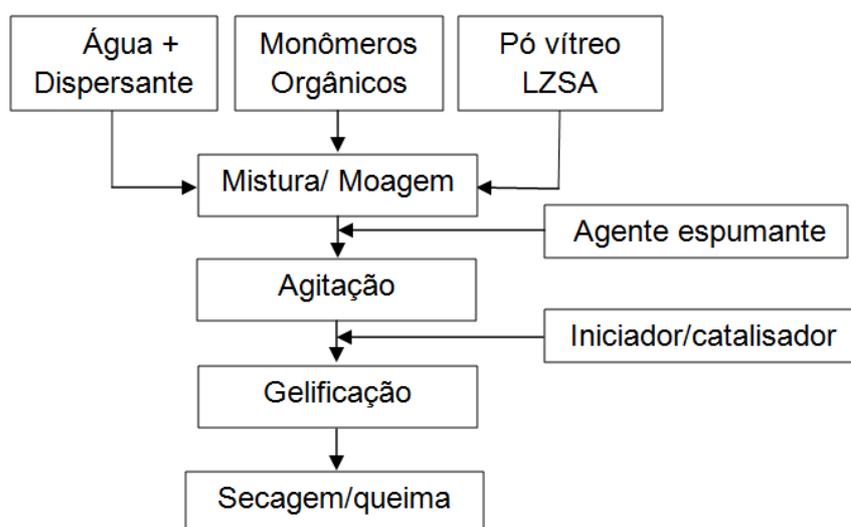


Figura 1: Fluxograma das etapas de processamento para a produção de espumas vitrocerâmicas de LZSA por gelcasting.

Para a obtenção das suspensões cerâmicas foi utilizada uma frita do sistema LZSA ($16,9\text{Li}_2\text{O} \cdot 5,0\text{ZrO}_2 \cdot 65,1\text{SiO}_2 \cdot 8,6\text{Al}_2\text{O}_3$), preparada a partir de matérias-primas de uso industrial tais como Li_2CO_3 , ZrSiO_4 , SiO_2 e $\text{LiAlSi}_3\text{O}_8$. Detalhes sobre a preparação e obtenção da frita LZSA podem ser obtidos no trabalho de MONTEDO ⁽⁹⁾.

A frita de LZSA foi colocada em um jarro de porcelana contendo bolas de alumina e moída a seco por 30 minutos em moinho de jarro rápido (Servitech, CT-242). O pó obtido foi passado em peneira de malha 325 mesh (45 μm) e homogeneizado via úmida (proporção entre pó e água de 70/30) em moinho de bolas tipo gira jarro (Cienlab, CE-300/120) por 48 horas. Subsequentemente, a suspensão foi seca em estufa a 120°C por 24 horas e desagregada em moinho de

jarro rápido por 5 minutos tal que pós com tamanhos médios de partículas, $d_{50} = 3,80 \mu\text{m}$ foram obtidos (Malvern, Mastersizer 2000). Suspensões cerâmicas com teor de sólidos variando entre 30 e 42,5% em volume foram preparadas por meio da dispersão do pó vítreo em solução aquosa contendo diferentes concentrações (20, 25 e 30% em volume) de monômeros orgânicos, N,N,N',N'-hidroximetilacrilamida (HMAM, Sigma-Aldrich), metacrilamida (MAM, Sigma-Aldrich), metilenobisacrilamida (MBAM, Sigma-Aldrich), em proporção molar de 3:3:1. A suspensão foi dispersa com polimetacrilato de amônio (Darvan C-N, R.T. Vanderbilt) e desaglomerada em moinho de jarro rápido por 5 minutos. A caracterização reológica foi realizada utilizando-se um viscosímetro (HAAKE - Viscotester 550) com geometria de cilindros concêntricos e temperatura controlada a 25°C. Os parâmetros reológicos foram definidos por meio do software RheoWin para um fluxo ascendente-descendente com taxas de cisalhamento entre 0 e 1000 s^{-1} durante aproximadamente 180 segundos para cada período. Antes de cada leitura, as suspensões foram homogêneas em moinho de jarro rápido por 5 minutos. Em seguida, as suspensões foram divididas em alíquotas de 48 g, nas quais foram adicionadas 1,0; 1,2 e 1,4% de agente espumante (Alkolan CP30 EG, Oxiteno), com base na massa da suspensão. Esta mistura foi agitada em batedeira doméstica (Philips Walita, 200 W) por aproximadamente 3 minutos. A partir deste ponto, quantidades pré-determinadas de catalisador (tetrametiletilenodiamina - TEMED, Sigma) e iniciador (persulfato de amônio - APS, Aldrich) foram adicionadas para promover a gelificação do sistema. A espuma produzida foi imediatamente moldada em recipiente circular com volume de 600 mL. Após permanecer em estufa a 50°C por 24h ^(4,6), a espuma foi desmoldada e, com auxílio de um serra copo, cilindros de 14 mm de diâmetro foram cortados e tratados termicamente. Com o auxílio de análises térmica diferencial e termogravimétrica, ATD/TG (NETZSCH, STA 429), a uma velocidade de 20°C/min, em um intervalo de temperatura compreendido entre 20 e 1200°C, utilizando-se amostras das espumas a verde, em pó, de 30 mg e material de referência (cadinho de alumina vazio) definiu-se o ciclo térmico para a queima das espumas preparadas. Assim, o ciclo térmico aplicado para consolidação das espumas, consistiu de aquecimento até 200°C (a uma taxa de 5°C/min) e subsequente elevação da temperatura, a uma taxa de 1°C/min, até 500°C, com um patamar de 60 minutos, de modo a garantir a eliminação do material orgânico. Subsequentemente, a temperatura foi elevada até 950°C a uma taxa de

aquecimento de 5°C/min. Após 60 minutos nesta temperatura máxima, para sinterização e cristalização, as espumas cerâmicas foram resfriadas ao ar até a temperatura ambiente. A caracterização da espuma foi realizada por meio de medidas de retração térmica linear (paquímetro digital, Mitutoyo com resolução de 0,01 mm) e de densidade geométrica (ρ_{geo}), calculada a partir das dimensões e da massa dos corpos-de-prova. A fração de vazios das espumas vitrocerâmicas foi determinada pela porosidade (ϵ), expressa por $[1-(\rho_{geo}/\rho_t)]$, onde ρ_t é a densidade real do pó vítreo (2,63 g.cm⁻³) obtida via picnometria a gás hélio (Multi-Pycnometer, MVP-4DC). As imagens de microscopia eletrônica foram feitas em um equipamento Philips, XL 30. Para determinação da resistência mecânica à compressão, segundo a norma ASTM C 496-90, foi utilizada uma máquina universal de ensaios mecânicos - EMIC DL 2000, com velocidade de carregamento de 0,5 mm/min, para a qual foram utilizados quatro cilíndricos com 10 mm de diâmetro, obedecendo a uma relação geométrica entre altura (h) e diâmetro (d) de $1,5 < h/d < 2,5$.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 2 apresenta o comportamento reológico das suspensões aquosas preparadas com o pó vítreo LZSA com concentrações variando de 30 a 42,5 % de sólidos em volume. Observa-se, a partir da análise da Figura 2, que as suspensões apresentam comportamento dilatante, caracterizado por um aumento da viscosidade aparente com a elevação da taxa de cisalhamento aplicada. Este comportamento é característico de suspensões altamente concentradas, onde as partículas encontram-se muito bem empacotadas e bastante próximas entre si⁽¹⁰⁾. Observa-se também que nas curvas de fluxo a recuperação da viscosidade é dependente do tempo (tixotropia), caracterizado pela formação do laço de histerese entre o fluxo de subida e descida da taxa de cisalhamento (ver representação na curva 1, Figura 2). A manifestação deste comportamento tixotrópico se dá pela relação do tempo de formação e de destruição dos aglomerados de partículas quando aplicada uma tensão de cisalhamento⁽¹¹⁾.

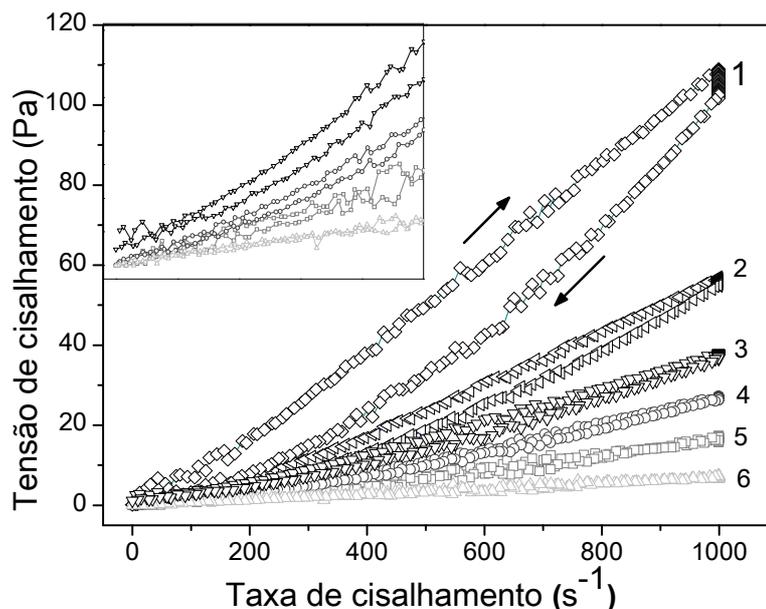


Figura 2: Curvas de tensão de cisalhamento para suspensões contendo diferentes concentrações de sólidos, em volume, de pó vítreo LZSA: (1) 42,5%, (2) 40%, (3) 39%, (4) 37,5%, (5) 35%, (6) 30%. No detalhe são mostradas as curvas 3 a 6, com corte da taxa de cisalhamento a 500 s⁻¹.

Selecionando-se suspensões com 40% em volume de sólidos, devido à acentuada histerese que as suspensões apresentaram em concentrações superiores a esta, variou-se a fração mássica de dispersante (0,5 a 3% em relação à massa de sólido da suspensão). A Figura 3 mostra que há uma diminuição nos valores de viscosidade relativa (a 500 s⁻¹) das suspensões na presença de 0,5-1,5% de dispersante e, após este ponto nota-se um aumento da viscosidade. Esta característica pode ser atribuída ao mecanismo de estabilização estérica desse polímero na superfície das partículas.

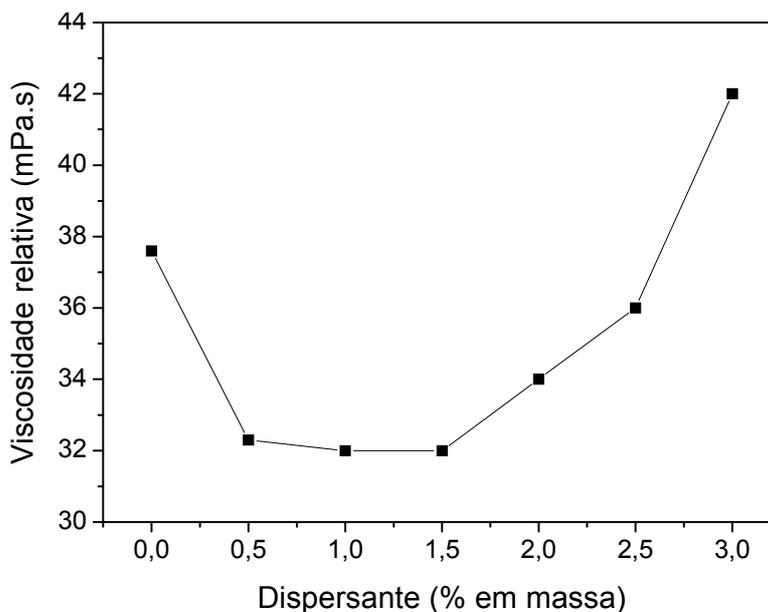


Figura 3: Variação da viscosidade relativa (a 500 s^{-1}) em função da fração mássica de dispersante para suspensões contendo 40%-vol. de pó vítreo LZSA.

Com o objetivo de estudar a influência da adição de monômeros utilizados em trabalho anterior ⁽⁴⁾, voltou-se a avaliar diferentes concentrações de sólidos: 35; 37,5 e 40% em volume com a utilização de 1% de dispersante em relação à massa de sólidos da suspensão (Figura 4).

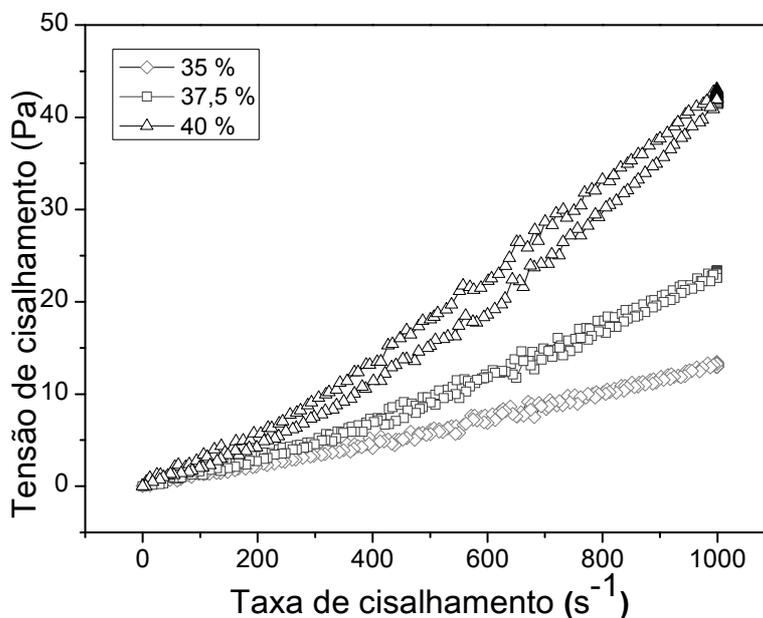


Figura 4: Curvas de tensão de cisalhamento para suspensões contendo diferentes concentrações de sólidos, em volume, de pó vítreo LZSA, com adição de 1% de dispersante.

A partir deste ponto da caracterização reológica, optou-se pela suspensão contendo 35%-vol. de pó vítreo, já que apresentou menor viscosidade, sendo utilizada então como base para misturas com adição de monômeros na etapa subsequente. A Figura 5 apresenta as curvas de tensão de cisalhamento para diferentes concentrações de monômeros: HMAM, MAM e MBAM. Pode-se observar que, com a adição dos monômeros, as suspensões continuam a indicar comportamento dilatante e tixotrópico. O aumento da viscosidade fica fortemente evidenciado quando se compara a viscosidade das suspensões (a 500 s^{-1}) de pó vítreo LZSA preparadas com 35%-vol. sem monômeros e com monômeros (em destaque na Figura 5), indicando a influência dos mesmos sobre a reologia da suspensão.

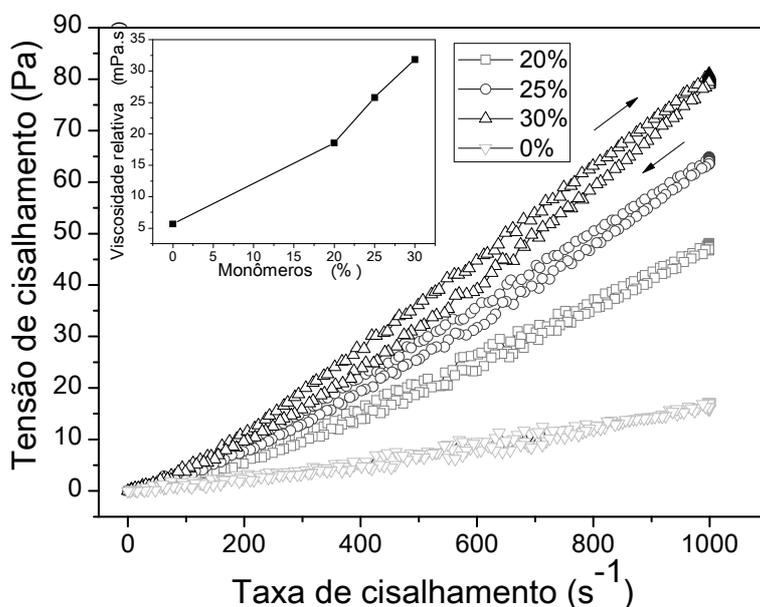


Figura 5: Curvas de tensão de cisalhamento para suspensões contendo 35%-vol. de pó vítreo LZSA, 1% de dispersante e diferentes concentrações em volume de monômeros HMAM/MAM/MBAM.

Suspensões foram produzidas adicionando os percentuais extremos dos monômeros orgânicos (20 e 30% em volume), com diferentes concentrações de agente espumante (1,0; 1,2 e 1,4% em relação à massa da suspensão). A Figura 6 apresenta os dados de viscosidades relativas (suspensões com monômeros) e volumes das espumas produzidas (com iniciador e catalisador) em relação aos teores de agente espumante adicionado. Observa-se, nesta Figura, que quanto

maior o teor de agente espumante, maior o volume de espuma produzida. Porém, a suspensão com 30% de monômeros e com 1% de agente espumante, proporcionou uma estabilidade maior da espuma com menor coalescência de bolhas e danos macroestruturais antes da gelificação do sistema, fato que definiu esta composição como opção de caracterização do corpo cerâmico poroso.

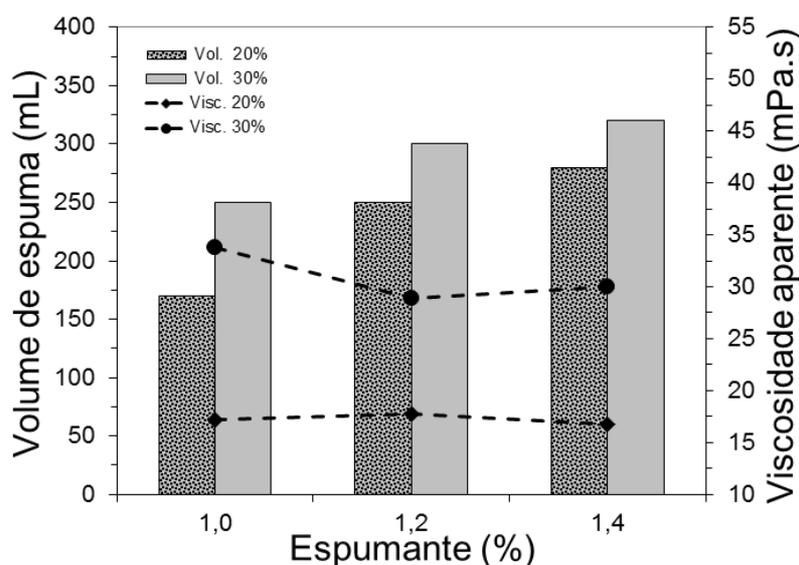


Figura 6: Gráfico para viscosidade relativa e volume de espuma produzida em função da concentração de espumante adicionado.

As espumas vitrocerâmicas sinterizadas a 950°C apresentaram densidade aparente de 0,25 g/cm³, retração térmica linear de 35,5% e porosidade de 90,5%. As micrografias da Figura 7 mostram uma distribuição homogênea de células abertas e interconectadas com tamanho médio de poros variando entre 50 e 300 µm.

O valor médio de resistência à compressão para as espumas vitrocerâmicas sinterizadas a 950°C por 60 minutos foi de 2,2 MPa. Este valor é menor ao verificado em espumas de mesma composição sinterizadas a 750°C por 60 minutos ⁽⁴⁾, já que a espuma produzida neste trabalho é mais porosa (90,5%).

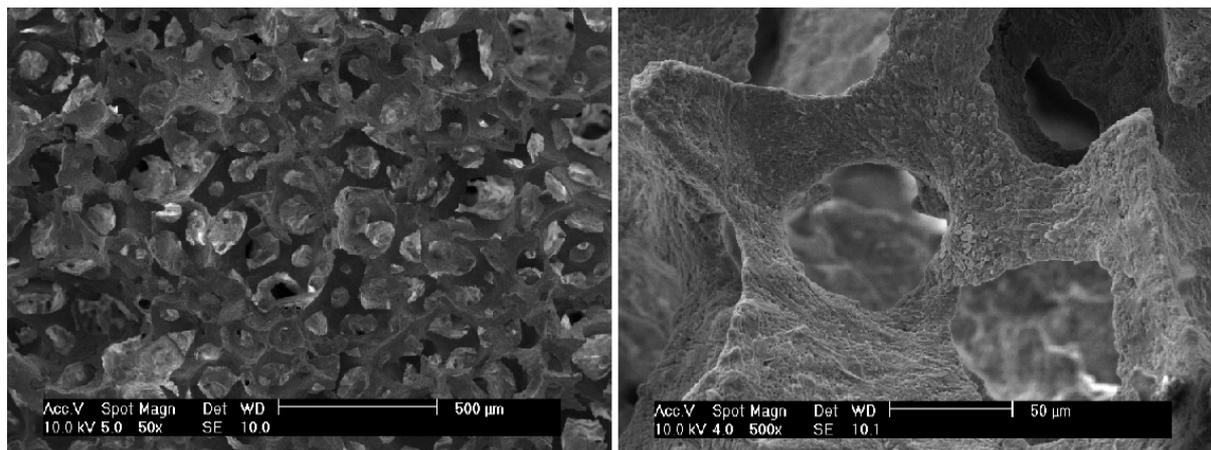


Figura 7: Micrografias (MEV) da espuma vitrocerâmica (LZSA) obtida por gelcasting com 1% em massa de agente espumante e sinterizada a 950°C/60 min.

CONCLUSÕES

As suspensões preparadas com vitrocerâmicas do sistema LZSA, revelaram um comportamento dilatante e dependente do tempo (tixotropia), onde a viscosidade diminui continuamente com o tempo sob ação de um esforço cisalhante e apresenta uma recuperação subsequente da viscosidade com a interrupção do escoamento. A vitrocerâmica porosa, sinterizada a 950°C, produzida a partir de suspensões com 35%-vol. de pó vítreo LZSA, 30%-vol. de monômeros (HMAM, MAM, MBAM, em proporção molar 3:3:1), 1% de dispersante e de agente espumante apresentou porosidade de 90,5%. As imagens de MEV revelaram que os poros de característica esférica estão interconectados e distribuídos homoganeamente na matriz vitrocerâmica. O valor médio da resistência à compressão determinado foi de 2,2 MPa. O estudo realizado sugere a realização de experimentos que relacionem o aumento da quantidade de pó vítreo com a diminuição dos teores de monômeros (considerando benefícios ambientais e fisiológicas), sempre analisando as propriedades das espumas produzidas.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a FAPESC e o CNPq (PRONEX T.O. nº17431/2011-9).

REFERÊNCIAS

- (1) FERREIRA, O.P.; ALVES, O.L.; MACEDO, J.S.; GIMENEZ, I.F.; BARRETO, L.S. Ecomateriais: desenvolvimento e aplicação de materiais porosos funcionais para proteção ambiental. Química. Nova, Vol. 30, N° 2, 464-467, 2007.
- (2) ORTEGA, F.S.; SEPULVEDA, P.; PANDOLFELLI, V.C. Reologia, cinética de polimerização e resistência mecânica de sistemas para a produção de espumas cerâmicas via “gelcasting”. Cerâmica, Vol. 47, N° 302, 94-99, 2001.
- (3) ROMANO, R.C.O.; PANDOLFELLI, V.C. Obtenção e propriedades de cerâmicas porosas pela técnica de incorporação de espuma. Cerâmica, 52, 213-219, 2006.
- (4) SOUSA, E.; RAMBO, C.R.; ORTEGA, F.S.; OLIVEIRA, A.P.N. ; PANDOLFELLI, V.C. Espumas vítreas do sistema $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ produzidas pelo processo gelcasting. Cerâmica, 55, 157-162, 2009.
- (5) TALLON, C.; FRANKS, G.V. Recent trends in shape forming from colloidal processing: A review. Journal of the Ceramic Society of Japan 119 [3] 147-160, 2011.
- (6) SOUSA, E.; ORTEGA, F. S.; PANDOLFELLI, V.C. Produção e caracterização de espumas de alumina pelo processo gelcasting sem controle atmosférico. Cerâmica 55, 151-156, 2009.
- (7) YANG, J.; YU, J.; HUANG, Y. Recent developments in gelcasting of ceramics. Journal of the European Ceramics Society 31, 2569-2591, 2011.
- (8) MUNDSTOCK, K.B.; MORAES, E.G.; HOTZA, D.; OLIVEIRA, A.P.N.; SILIGARDI, C.; ROGERO, S.O. Processamento e caracterização de espumas vitrocerâmicas do sistema SNCP ($\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO-P}_2\text{O}_5$). Química Nova, Vol. 33, N° 3, 598-602, 2010.

(9) MONTEDO, O.R.K. Caracterização e preparação de camada de proteção para revestimento cerâmico constituído por vitrocerâmico do sistema LZSA. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais), UFSC, Florianópolis, SC. 2005.

(10) PANDOFELLI, V.C.; PILEGGI, R.G.; STUDART, A.R.; OLIVEIRA, I.R. Dispersão e empacotamento de partículas: princípios e aplicações em processamento cerâmico. São Paulo: Fazenda Arte, 2000.

(11) SOUSA, E. Processamento e caracterização de vitrocerâmico celular do sistema LZSA, 2007. Tese de doutorado- Universidade Federal de Santa Catarina.

PROCESSING AND CHARACTERIZATION OF GLASS-CERAMIC FOAMS
BELONGING TO THE $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (LZSA) SYSTEM PRODUCED BY
GELCASTING

ABSTRACT

In this work the viscosimetry technique was used to evaluate the rheological characteristics of ceramic suspensions prepared with a LZSA ($\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) glass. From the rheological characterization it was possible to establish optimized conditions of solid fraction, dispersant, organic monomers and foaming agent for the production of glass-ceramic foams by gelcasting. The resulting foams were subjected to a heat-treatments at 200-500°C/60 min, for degradation of organics and at 950°C/60 min for sintering and crystallization. With the obtained porous ceramic bodies linear thermal shrinkage, apparent density and mechanical strength measurements as well as microstructural analysis were performed. The adaptation of the rheological characteristics of the LZSA parent glass powder with the gelcasting processing technique allowed the production of ceramic foams with high open and interconnected porosity (>90%) with good thermal stability and with mechanical strength suitable for the production of porous ceramics.

Keywords: Rheology, gelcasting, glass-ceramic foams, porous ceramics.