

Influência do teor de hidróxido de alumínio no comportamento térmico de peças de alumina para desenvolvimento de peças com gradiente funcional

G. Pesquisa “Soluções Integradas em Manufatura e Materiais Cerâmicos”
(SIMMaC)

Departamento de Engenharia e Materiais, Escola de Engenharia de São Carlos
Avenida Trabalhador São-carlense 400, 13560-970 São Carlos – SP.

vera@sc.usp.br

Resumo

Diversas aplicações industriais e biomédicas exigem peças e dispositivos que, em uso, apresentam valores de solicitação diferencial ao longo de uma ou mais de suas dimensões. Para atender satisfatoriamente a esse tipo de demanda, têm sido desenvolvidas peças com gradação contínua de microestrutura e/ou composição, o que proporciona uma variação de suas propriedades, em função de exigências específicas de uso das peças. Essas são conhecidas como “Materiais com gradiente funcional” (MGF).

Dentre as várias aplicações dos materiais cerâmicos com gradiente funcional, as peças com gradiente de porosidade destacam-se as aplicações como suportes para membranas porosas e próteses ósseas, devido à sua inércia química e resistência mecânica compatível com esforços exercidos pelo corpo humano.

Este trabalho tem como objetivo estudar a influência do teor de hidróxido de alumínio, selecionado como agente porogênico, no comportamento térmico de peças de alumina. Para tal, foram realizados ensaios de dilatometria, bem como a determinação da densidade e porosidade aparentes destas peças.

Palavras-chaves: materiais com gradiente de porosidade; alumina

1. Introdução

Há uma classe de materiais compósitos, denominada de Materiais com gradiente funcional (ou *functionally graded material*, FGM), onde as propriedades mudam gradualmente com a posição. O gradiente de propriedades no material é causado por uma variação contínua de composição química, microestrutura ou cristalinidade em função da posição [1].

Em função das características intrínsecas dos materiais cerâmicos, em particular as compostas por óxidos, como baixa condutividade térmica, altas resistências à corrosão e à abrasão e alta refratariedade, sua utilização como materiais com gradiente funcional tem crescido notavelmente, em uma infinidade de aplicações [2].

O processo de manufatura de um material com gradiente funcional é, geralmente, dividido em duas etapas: gradação (construção da estrutura espacialmente variada, ou seja, do gradiente) e consolidação (transformação dessa estrutura em uma peça propriamente dita). Após a etapa de gradação, geralmente são realizados os processos de secagem e sinterização ou solidificação. Estes métodos de consolidação devem ser adaptados para os FGMs: as condições de processamento devem sempre ser escolhidas de modo que o gradiente não seja alterado ou destruído [3,5].

Entre os diversos tipos de peças com gradiente funcional, destacam-se aquelas com gradiente de porosidade. Essas apresentam perspectiva promissora em aplicações que incluem: suportes para membranas porosas, principalmente pela possibilidade de serem utilizadas em elevadas temperaturas, ou como próteses ósseas ou dentárias, devido à sua inércia química e alta resistência mecânica aos esforços requeridos pelo corpo humano. Porém, é bastante conhecido o fato de que a porosidade influencia de maneira negativa algumas propriedades do material. Estudos mostram que, quanto maior o volume de porosidade da peça, menores os valores dos módulos de elasticidade e de cisalhamento, coeficiente de Poisson e tenacidade à fratura. Propriedades termo-mecânicas, a exemplo das condutividade térmica e resistência ao choque térmico também decaem com o aumento do valor de porosidade [4].

Para uso nas aplicações citadas, peças que exibem uma microestrutura com variação gradativa de porosidade, onde o substrato confere resistência

mecânica ao produto e a extremidade oposta porosa, exerce uma função específica, possui grande importância. Porém, as várias camadas com diferentes porosidades devem estar perfeitamente aderidas, para que defeitos como o empenamento e o descolamento entre as diferentes camadas sejam evitados, assim como o microtrincamento. Sendo assim, o grande desafio para o desenvolvimento de materiais com gradiente funcional é dominar as variáveis do processamento, para que se possa controlar e compatibilizar a retração linear durante a secagem e sinterização [6].

São reportadas na literatura inúmeras técnicas de processamento de materiais porosos e/ou com gradiente de porosidade. As técnicas mais simples se baseiam na sinterização de compactos em temperaturas mais baixas do que a necessária para densificação da matriz, possibilitando a obtenção de poros micrométricos (geralmente menores que $0,5 \mu\text{m}$) [3]. Outra estratégia consiste no uso de agentes voláteis, como polímeros ou substâncias que liberam gases durante a calcinação, pela queima e/ou desidroxilação. Porém, estes processos conseguem formar apenas estruturas com poros irregulares, distribuídos aleatoriamente e com larga distribuição de tamanhos, e apresentam flexibilidade limitada no controle da distribuição e do volume de poros. Portanto, o desafio encontrado atualmente em materiais porosos está no controle do tamanho, da forma e da distribuição da porosidade [5].

Outros métodos mais elaborados envolvem a produção de sistemas aerogel, hidrogel ou sol-gel, que geram uma estrutura com poros de tamanho submicrométrico. Cerâmicas contendo poros maiores (entre $100 \mu\text{m}$ e 5mm) podem ser obtidos a partir da imersão de esponjas poliméricas em suspensões cerâmicas e a seguinte eliminação do substrato orgânico durante a queima. Da mesma maneira, macroporosidade pode ser produzida a partir da incorporação de bolhas de ar em suspensões cerâmicas formando-se espumas, seguida de solidificação [2].

Um dos processos mais comuns de fabricação de materiais com gradiente funcional é por metalurgia do pó. Estes processos incluem a produção do pó e operações de conformação e sinterização. Existem diversos processos de conformação dos pós para a fabricação de peças com gradientes: compactação sequencial em um molde metálico das camadas em molde (co-prensagem), que pode ser acompanhada por prensagem uniaxial a

frio, colagem de fitas, pulverização do pó a úmido, colagem de barbotina sequencial, impressão 3D, além de métodos como sedimentação por gravidade, sedimentação centrífuga, deposição eletroforética, entre outros [5].

O método de co-prensagem é um relativamente simples e bem conhecido, onde o gradiente é construído pela deposição sequencial de camadas com diferentes composições em uma matriz, seguida de compactação pela aplicação de uma força externa e de um estágio de prensagem isostática a frio. Embora esse processo apresente algumas desvantagens, como baixa produtividade, o método permite estudos efetivos em laboratório sobre sistemas com gradiente funcional [1].

Este trabalho tem como objetivo estudar a influência do teor de hidróxido de alumínio no comportamento térmico de corpos de alumina. O hidróxido foi selecionado como agente porogênico, visando a produção de peças com gradiente de porosidade. Para tal, foram realizados ensaios de dilatométrica, que tornaram possível a análise do comportamento das composições estudadas durante a sinterização, bem como o cálculo dos parâmetros de densidade e porosidade aparente destas peças, para o estudo de sua densificação.

2. Materiais e métodos

A primeira parte do trabalho consistiu na preparação dos pós que foram posteriormente prensados. Os pós foram misturados a úmido, com adição de: 2 gotas de ácido acético, 2 gotas de Disperlam LP/6 (fabricante: Lamberti Brasil), 5 gotas de Antiespuma (fabricante: Lamberti Brasil) e 5 gotas de Ligante 146 (fabricante: Lamberti Brasil). O Disperlam e o ácido acético serviram como agentes de dispersão e defloculação. A mistura foi colocada dentro de um recipiente ao qual foram adicionadas esferas de alumina na razão bola: pó de 3:1, em relação à quantidade de pó seco de. Em seguida, este recipiente foi levado a um moinho de bolas modelo Solab SL 34/4 por 1 hora.

Foram preparadas 6 suspensões, que diferenciavam entre si pela quantidade de alumina (Al_2O_3) e hidróxido de alumínio ($Al(OH)_3$). Foram utilizados a alumina A-1000SG e o hidróxido de alumínio Hydral 720. Cada uma das suspensões continha uma proporção diferente dos pós em peso,

relacionadas na Tabela 1, juntamente com os teores de alumina e hidróxido presentes em cada uma.

Tabela 1. Composições selecionadas, com diferentes proporções de alumina e hidróxido de alumínio

Composição	Teor de Al ₂ O ₃	Teor de Al(OH) ₃
A100-H0	100%	-
A90-H10	90%	10%
A80-H20	80%	20%
A70-H30	70%	30%
A60-H40	60%	40%
A50-H50	50%	50%

Após a moagem, as suspensões foram secas em uma estufa a 100°C, por 4 horas. As etapas seguintes consistiram na prensagem de amostras para a dilatométrica e sinterização em forno convencional.. Após a prensagem uniaxial, todas as amostras foram submetidas à prensagem isostática. Para isto, utilizou-se uma prensa modelo AIP – CP360, tendo sido aplicada uma pressão de 200MPa.

Amostras contendo diferentes teores de hidróxido de alumínio foram submetidas à dilatométrica para o estudo do comportamento de cada composição durante a sinterização. Foram determinados fatores como a taxa de retração linear e a temperatura de início de densificação, em função do teor de hidróxido de alumínio e de três taxas de aquecimento: 5°C/min, 10°C/min e 15°C/min. As dilatométricas foram realizadas em um dilatômetro horizontal, da marca Netzsch modelo DIL 402 C. Após os ensaios de dilatométrica, seguiu-se à sinterização de amostras com gradiente de porosidade co-prensadas.

A partir dos resultados de dilatométrica, foram confeccionadas peças por co-prensagem, com auxílio de prensagem isostática, com aplicação de uma pressão de 200MPa.

A etapa de sinterização em um forno Lindberg Blue, seguiu do seguinte procedimento: aquecimento a 2°C/min., a partir da temperatura ambiente (25°C) até 240°C, com patamar de 30 minutos; aquecimento a 1°C/min. de 240°C até

280°C, Patamar de 60 minutos; Aquecimento a 2°C/min. de 280°C até 400°C; quecimento a 5°C/min. de 400°C até 1500°C, patamar de 120 minutos; Resfriamento a 5°C/min. de 1500°C até a temperatura ambiente.

Os valores de densidade aparente e porosidade aparente foram determinadas pelo método de Arquimedes, norma ASTM C20-00 [8].

3. Resultados e discussão

Ensaio de dilatométrica

As curvas resultantes das dilatométricas estão apresentadas nas Figuras 1, 2 e 3.

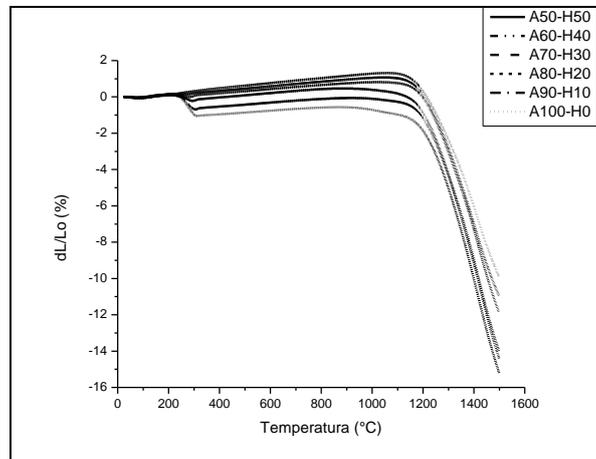


Figura 1. Curvas de dilatométrica das amostras aquecidas a 5°C/min.

Para taxa de aquecimento de 5°C/min, as amostras com 50%, 60% e 70% de alumina apresentaram valores próximos de retração total e se comportaram de maneira semelhante durante a sinterização, como pode ser observado nas curvas obtidas. O mesmo ocorreu com as amostras com 80%, 90% e 100% de alumina.

Quanto à sinterização a 10°C/min, é possível observar que as amostras com 100% e 90% de alumina tiveram comportamento semelhante, havendo, inclusive, sobreposição das curvas. O mesmo ocorre para as amostras com 80% e 70% de alumina.

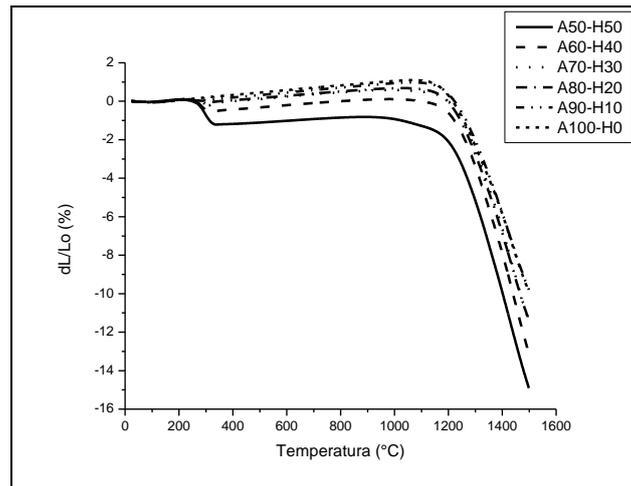


Figura 2. Curvas de dilatométrie das amostras aquecidas a 10°C/min.

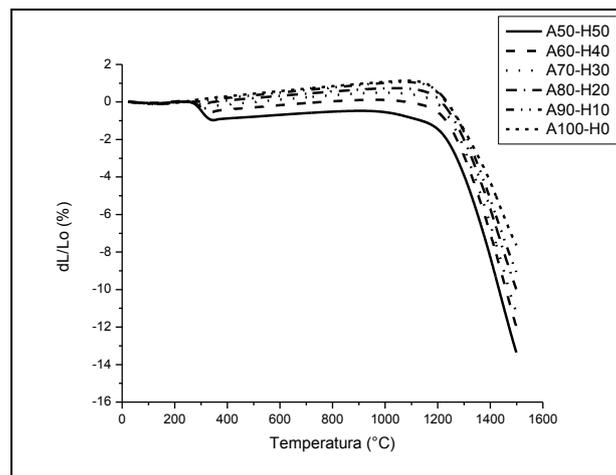


Figura 3. Curvas de dilatométrie das amostras aquecidas a 15°C/min.

Por fim, para a queima a 15°C/min, é possível observar que as amostras com 60%, 70%, 80% e 90% de alumina se comportam de maneira semelhante durante a sinterização.

A partir das curvas dilatométricas, observou-se que, entre de 215°C e 315°C, houve um aumento da taxa de retração, que se tornou mais acentuado com o aumento de um volume do hidróxido de alumínio decomposto. De fato, já foram realizados estudos sobre a decomposição térmica do hidróxido de alumínio em alumina, e estes estudos comprovaram

que, nesta faixa de temperaturas, ocorrem reações de decomposição do hidróxido [8].

Ainda com base nas curvas obtidas nos ensaios de dilatométrica, tornou-se possível obter as temperaturas de início da densificação e os valores de retração linear total das amostras. Os valores obtidos para as essas temperaturas para cada taxa de aquecimento estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Temperaturas de início de densificação de amostras ensaiadas em diferentes taxas de aquecimento.

Amostra	Taxa de aquecimento 5°C/min	Taxa de aquecimento 10°C/min	Taxa de aquecimento 15°C/min
A100-H0	1066,7	1066,7	1087,0
A90-H10	1045,3	1066,5	1073,5
A80-H20	1020,3	1026,4	1036,4
A70-H30	883,3	991,3	996,8
A60-H40	916,4	981,4	960,2
A50-H50	870,4	884,5	906,2

Quanto aos valores obtidos, observa-se que, quanto maior o teor de hidróxido de alumínio, menor a temperatura de início da sinterização. Como a força motriz para ocorrência da sinterização é a substituição da interface sólido/gás pela interface sólido/sólido [9], durante o processo ocorre a diminuição do volume dos poros, o que resulta em uma redução das dimensões da peça. Sendo assim, há uma diminuição da temperatura de sinterização. Além disso, é possível observar que a taxa de aquecimento também influenciou no comportamento das amostras sujeitas a dilatométrica.

Os valores obtidos para as retrações lineares totais sofridas pelas amostras para cada taxa de aquecimento estão apresentados na Tabela 3. Foram observados valores crescentes de retração linear total com o aumento do teor de hidróxido de alumínio, Por isso, quanto maior o volume de poros, maior a retração. Também, é possível observar que, com o aumento da taxa de aquecimento, a retração decai, para uma mesma composição.

Tabela 3. Valores de retração total obtidos para amostras ensaiadas em diferentes taxas de aquecimento.

Amostra	Taxa de aquecimento 5°C/min	Taxa de aquecimento 10°C/min	Taxa de aquecimento 15°C/min
A100-H0	9,88	9,93	7,66
A90-H10	10,99	9,83	9,09
A80-H20	11,91	11,42	10,01
A70H30	14,01	11,45	11,28
A60H40	14,42	13,14	12,04
A50H50	15,22	14,94	13,39

Amostras co-prensadas

Para as amostras sinterizadas em forno convencional, foram determinados os valores de densidade e porosidade aparente em função do teor de hidróxido de alumínio, apresentados nas figuras 4.a e 4.b, respectivamente.

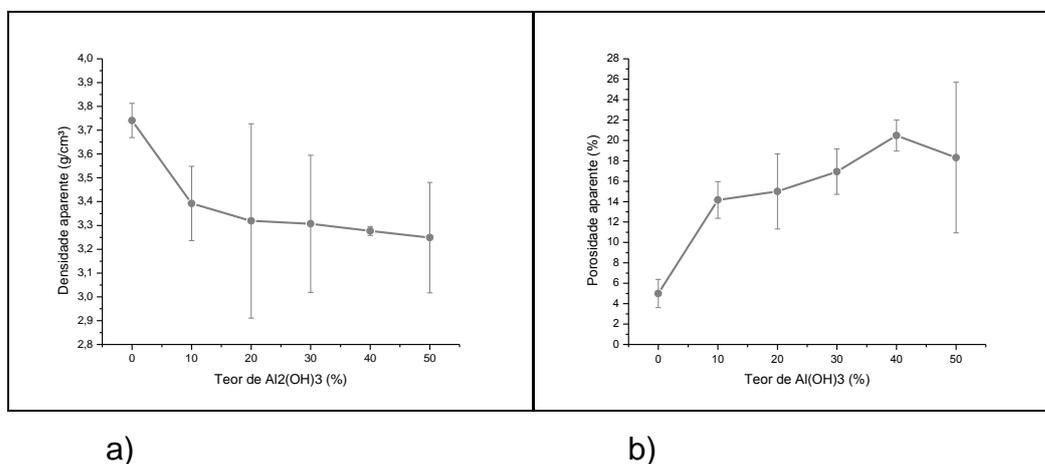


Figura 4. Comportamento da densidade aparente em função do teor de hidróxido de alumínio.

Analisando as curvas, é possível observar uma grande variação dos valores tanto de densidade como da porosidade aparente. Porém, observou-se um decréscimo dos valores médios de densidade, comportamento inverso ao apresentado pela porosidade. Estes resultados estão de acordo com o

esperado, uma vez que, quanto maior o teor de hidróxido, maior o volume de poros na peça e, conseqüentemente, menor sua densidade.

As amostras co-prensadas apresentaram valores de densidade e porosidade aparentes de $3,45 \pm 0,17 \text{ g/cm}^3$ e $3,74 \pm 0,07$, respectivamente. Esses valores se encontram entre os valores obtidos para cada uma das composições separadamente, o que já era esperado.

É importante apontar que as amostras co-prensadas sofreram empenamento durante a queima como pode ser visualizado na figura 5. Isso ocorreu porque as composições apresentam diferentes comportamentos de retração. Para que não haja empenamento, é necessário uma seleção das composições a serem co-prensadas e da taxa de aquecimento, a partir do conhecimento das curvas dilatométricas. Dessa maneira, otimizam-se a retração diferencial da peça com gradiente funcional.



Figura 5. Imagens das amostras empenadas devido à retração diferencial das camadas.

Em estudo anterior, foram preparadas amostras bi-camadas, onde uma das camadas era composta de alumina pura e a outra continha teores crescentes do agente porogênico selecionado, que foi um gel de boemita: $\text{AlO}(\text{OH})$. Os teores variaram entre 0,3e 6,8% em peso e a sinterização foi realizada com taxa de aquecimento de $2^\circ\text{C}/\text{min}$ até 1570°C , onde permaneceu por 2 horas [10]. Embora as quantidades de agente formador de poro tenham sido bem menores, as amostras com teores superiores a 1,2% em peso de bopemita apresentaram empenamento bem mais acentuado do que as amostras estudadas nesse trabalho. Esses resultados evidenciam a importância do programa de sinterização: a) há necessidade de se manter um patamar na temperatura de decomposição de compostos que sofrem

decomposição; b) deve-se controlar a taxa de aquecimento, mantendo-a o mais alto possível para minimizar o aparecimento de tensões internas nas peças com gradiente de porosidade.

5. Conclusão

A partir dos resultados obtidos, é possível concluir que, de modo geral, o teor de hidróxido de alumínio influencia em uma grande variedade de características e propriedades das peças que o possuem em sua constituição. Quanto maior o teor de hidróxido, menor a temperatura de início da sinterização, maior a retração linear, menor a densidade aparente e maior a porosidade aparente.

A taxa de aquecimento da peça é exerce grande influência na temperatura de início da sinterização e retração linear: quanto mais severo o aquecimento, maior a retração, e menor a temperatura início da retração da peça.

Referências

1. KIEBACK B. NUBRAND, A. RIEDEL, H., Mat. Sci. Eng., A362, p. 81-105, 2003.
2. MATIAS, E. M., Obtenção de materiais cerâmicos com gradiente de porosidade. 2007. 83 p. Dissertação de mestrado – Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento da Univap, Universidade do Vale do Paraíba, São José dos Campos.
3. GASIK, M. M., Mater. Sci. Forum, vols. 423-425, pp 17-22, 2003.
4. AUERKARI, P., em Mechanical and physical properties of engineering alumina ceramics. Technical Research Center of Finland, 1996.
5. WANG, B. L., MAI, Y.-W. E ZHANG, X. H., J. Am. Ceram. Soc., 88 [3] 683–690, 2005
6. TANG, F. FUDOUZI, H. SAKKA, Y. J. Am. Cer. Soc., v. 86, n. 12, 2050-54, 2003.
7. SATO, O, T. Thermochemica Acta, 88, p. 69-84, 1985.
8. ASTM C20-00: Standard test methods for apparent porosity, water absorption, apparent specific gravity, and bulk density of burned refractory brick and shapes by boiling water. 2010.

9. GERMAN, R. M., em Sintering theory and practice. Wiley, 1996. 568 p.
10. ANDERTOVÁ, J., HAVRDA, J., TLÁSKAL, R., St. Surf. Sci. Cat., 160, 629-37, 2007.

Influence of aluminium hidroxide on termal behavior of alumina samples for use as Functionally Graded Materials

Abstract

Several industrial and biomedical applications require parts and devices that, in use, request differential properties along one or more of their dimensions. To satisfy this demand satisfactorily, pieces with continuous microstructure and/or composition gradients have been proposed and developed, which provide a variation of their properties, according to specific requirements of use. These are known as "Functionally gradient Materials" (FGM). Among the various applications of functional gradient ceramics, the porosity gradient materials, include applications such as supports for porous membranes and bone prostheses, because of their chemical inertness and mechanical resistance compatible with efforts carried out by the human body. This work aims to study the influence of aluminum hydroxide, selected as porous agent, in the thermal behavior of alumina. Dilatometric tests were carried out , as well as apparent density and porosity tests.

Keywords: functionally gradiente materials, porosity gradiente materials; alumina.