

Propriedades mecânicas de espumas cerâmicas produzidas via “gelcasting” (*Mechanical properties of ceramic foams produced by gelcasting*)

F. S. Ortega², A. E. M. Paiva¹, J. A. Rodrigues¹, V. C. Pandolfelli¹

¹Universidade Federal de S. Carlos - DEMa

Rod. Washington Luiz, km 235, C.P. 676, S. Carlos, SP, 13565-905

²Universidade do Vale do Paraíba – FEAU

Av. Shishima Hifumi, 2911, S. José dos Campos, SP

fortega@univap.br, vicpando@power.ufscar.br

Resumo

Cerâmicas porosas são materiais de grande interesse tecnológico, devido à associação de propriedades únicas como alta refratariedade e inércia química com alta permeabilidade, alta área superficial e baixa condutividade térmica. No entanto, o aumento da porosidade resulta, invariavelmente, na deterioração das propriedades mecânicas. Este trabalho faz uma investigação sobre as propriedades mecânicas de espumas cerâmicas obtidas pela aeração de suspensões associada à polimerização “in situ” de monômeros orgânicos previamente adicionados (processo *gelcasting*). A macroestrutura resultante deste processo é constituída por poros que tendem a uma geometria esférica, a qual minimiza a concentração de tensões mecânicas. Além disso, as paredes dos poros podem ser completamente densificadas, proporcionando uma microestrutura homogênea. A resistência mecânica de espumas cerâmicas com várias densidades foi avaliada por flexão em quatro pontos e por compressão. Os resultados mecânicos foram analisados através da estatística de Weibull. O módulo elástico das amostras foi caracterizado pelo método de ressonância mecânica de barras. Os resultados obtidos possibilitam uma melhor compreensão dos fatores que determinam as propriedades mecânicas desta nova classe de material, fornecendo subsídios para futuros desenvolvimentos.

Palavras-chave: gelcasting, cerâmica porosa, módulo de ruptura, módulos elásticos, módulo de Weibull.

Abstract

Porous ceramics have great technological importance, since they combine ceramics unique properties, such as refractoriness and chemical resistance, with high surface area, high permeability and low thermal conductivity. Nevertheless, increasing porosity generally deteriorates the mechanical behavior of ceramics. In this work, the mechanical properties of ceramic foams produced by the aeration of ceramic suspensions associated to the polymerization of previously added monomers (gelcasting process) is investigated. The macrostructure that results from this process is constituted of nearly spherical pores, a geometry that minimizes the concentration of mechanical stresses. Moreover the cell walls can be well densified during sintering, resulting in a homogeneous microstructure. The mechanical strength of ceramic foams with several densities was evaluated under 4-point bending test and compression. The results of flexural strength were used to calculate the Weibull modulus of the samples. The Young's modulus and shear modulus were measured using a mechanical resonance method. The results allowed a better comprehension of the main factors that affect the mechanical properties of this new material category and provided insights for its improvement.

Keywords: gelcasting, ceramic foam, modulus of rupture, elastic moduli, Weibull modulus.

INTRODUÇÃO

As cerâmicas porosas podem apresentar certas propriedades, como baixa densidade, baixa condutividade térmica, alta área superficial e alta permeabilidade, associadas a características gerais próprias dos materiais cerâmicos, como alta refratariedade e resistência a ataques químicos. Tais características credenciam o uso desses materiais em aplicações tecnológicas como filtragem em altas temperaturas, suportes para catálise, isolamento térmico, implantes ósseos, entre outras [1].

A introdução de poros nos materiais cerâmicos causa,

entretanto, a redução da resistência mecânica e dos módulos elásticos [2]. Além disso, a maioria dos processos de fabricação de cerâmicas porosas proporciona corpos com grande quantidade de trincas e macrodefeitos, provocando uma deterioração adicional de suas propriedades mecânicas.

Recentemente foi desenvolvido um novo processo para fabricação de cerâmicas porosas, baseado na aeração de uma suspensão cerâmica contendo um agente espumante [3]. A espuma obtida é rapidamente gelificada através da polimerização *in situ* de monômeros previamente adicionados. Posteriormente, a cerâmica é sinterizada. Este processo proporciona cerâmicas com valores de porosidade que podem

ultrapassar 90%-vol. e uma macroestrutura celular constituída de poros com geometria aproximadamente esférica e paredes densas, com microestrutura homogênea. Estas características tendem a melhorar as propriedades mecânicas destes materiais, já que os poros com formato esférico são os defeitos críticos presentes, e apresentam uma geometria que minimiza a concentração de tensões mecânicas.

Neste trabalho, foi feita uma avaliação das principais propriedades mecânicas de espumas cerâmicas de alumina, produzidas através deste novo processo de fabricação. Foram medidos o módulo de ruptura, a resistência à compressão, o módulo de Weibull e os módulos de Young e de cisalhamento de espumas cerâmicas com densidade relativa variando entre 0,13 e 0,22. Os resultados fornecem subsídios para uma melhor compreensão dos principais fatores envolvidos na definição das propriedades mecânicas destes materiais.

MATERIAIS E MÉTODOS

A produção das espumas cerâmicas iniciou-se com o seguinte procedimento: preparou-se uma suspensão contendo 35%-vol. de alumina calcinada (A-1000 SG, Alcoa, Brasil) dispersa em uma solução aquosa contendo 25%-peso de monômeros à base de acrilato de amônio e metileno-bisacrilamida (Ciba, Brasil) [4]. A suspensão foi defloculada com poliacrilato de amônio (Dispex A 40, $\overline{M}_w = 10.000$ g/mol, Ciba, Inglaterra) e em seguida desaglomerada em moinho de bolas durante 20 minutos. Foram separadas alíquotas de suspensão com massa variando entre 100 g e 520 g, às quais adicionou-se catalisador (tetrametiletilenodiamina, Aldrich) até atingir uma concentração de $2 \mu\text{L}/\text{g}_{\text{susp}}$. Adicionou-se ainda, a cada alíquota de suspensão, uma quantidade de um surfactante não-iônico (Lutensol ON-110, Basf, Brasil) cuja concentração diminuiu de $5,0 \cdot 10^{-3}$ para $1,1 \cdot 10^{-3}$ g/g_{susp}, à medida que a quantidade de suspensão aumentou de 100 g para 520 g, de modo a proporcionar espumas com densidade variada após agitação. Cada alíquota de suspensão foi agitada em uma batedeira doméstica até a produção de um volume de aproximadamente 500 mL de espuma, após o que adicionou-se $0,1 \mu\text{L}/\text{g}_{\text{susp}}$ de iniciador (solução aquosa 2:1 de persulfato de amônio, Aldrich). A composição e o procedimento empregados nesta etapa foram baseados em um estudo anterior que abordou a relação entre a concentração e o tipo de surfactante sobre variáveis tais como densidade e permeabilidade de corpos obtidos através desta técnica [4]. Após rápida homogeneização, a espuma foi vertida em um molde de alumínio com dimensões de 17,0 cm x 9,1 cm x 2,7 cm, onde ocorreu a gelificação. Os corpos obtidos foram retirados do molde, secos em temperatura ambiente durante 72 horas e em seguida sinterizados. A curva de aquecimento iniciou-se com uma taxa de aquecimento de $1^\circ\text{C}/\text{min.}$ até a temperatura de 350°C , na qual se fez um patamar de 1 hora para a eliminação do material orgânico, e prosseguiu com uma taxa de $5^\circ\text{C}/\text{min.}$ até atingir a temperatura de 1650°C , na qual permaneceu por 3 horas. O resfriamento seguiu-se a uma taxa de $10^\circ\text{C}/\text{min.}$ Cada placa foi retificada e em seguida seccionada

de modo a proporcionar uma barra prismática com dimensões de aproximadamente 140 mm x 20 mm x 7,5 mm, adequada para a medição dos módulos elásticos, e um mínimo de 10 corpos com dimensões de 45 mm x 10 mm x 5 mm, para os ensaios de flexão em 4 pontos. A densidade e a porosidade aparentes das espumas foram caracterizadas pelo método de Arquimedes, com os mesmos corpos-de-prova utilizados para medir os módulos elásticos.

O módulo de ruptura das amostras foi determinado por flexão em 4 pontos em uma máquina universal de ensaios mecânicos (MTS-810/458), com distância entre os apoios inferiores e superiores de 40 mm e de 20 mm, respectivamente, e uma velocidade de deslocamento do atuador de 0,5 mm/min. O conjunto de dados obtido para cada densidade foi usado para calcular o módulo de Weibull [5]. Os módulos de Young e de cisalhamento foram medidos pelo método de ressonância mecânica de barras [6], em um equipamento projetado e construído no próprio grupo de trabalho [7]. Este método apresenta a vantagem de utilizar-se de deformações muito pequenas no material, evitando o surgimento de danos decorrentes do ensaio, como microtrincas e o rompimento das paredes das células, o que poderia alterar o valor medido. O procedimento detalhado para as medidas de módulo elástico é descrito em outro trabalho [8].

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O módulo de ruptura obtido por flexão em 4 pontos das espumas de alumina é mostrado na Fig. 1 em função da densidade relativa, juntamente com valores de resistência à compressão obtidos em trabalho realizado anteriormente [4].

Ambos os conjuntos de dados foram comparados às equações que descrevem o módulo de ruptura de sólidos celulares [9]:

$$\text{(resistência à compressão)} \quad \sigma_{\text{compr.}} = \sigma_p \cdot C_1 \left(\frac{\rho}{\rho_0} \right)^{3/2} \quad (\text{A})$$

$$\text{(resistência à flexão)} \quad \sigma_{\text{flex.}} = \frac{\sigma_p \cdot C_2 \cdot \sqrt{\pi l}}{\sqrt{\pi a}} \left(\frac{\rho}{\rho_0} \right)^{3/2} \quad (\text{B})$$

onde: σ_p é a resistência mecânica da parede das células, C_1 e C_2 são constantes, ρ/ρ_0 é a densidade relativa da amostra, l é o tamanho de célula e a é o tamanho do defeito crítico.

Observa-se que para densidades mais elevadas ($\rho/\rho_0 > 0,12$) há uma boa correlação entre os dados e o modelo teórico. Para essa faixa de densidade, $\sigma_p C_1$ e $\sigma_p C_2 \sqrt{\pi l} / \sqrt{\pi a}$ podem ser considerados constantes, apresentando valores de 164 MPa e 120 MPa, respectivamente, após regressão exponencial. Entretanto, para valores de densidade relativa inferiores, verifica-se um desvio negativo nos valores obtidos experimentalmente, em relação às curvas teóricas. Este comportamento sugere que em densidades muito baixas ocorre uma redução na resistência mecânica do material que constitui

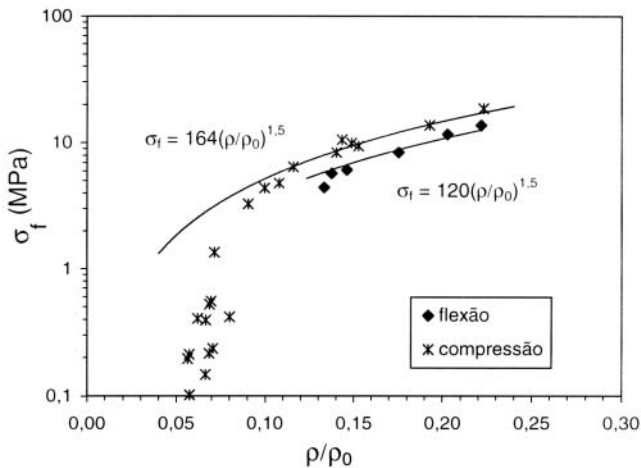


Figura 1: Módulo de ruptura sob compressão [4] e sob flexão em 4 pontos em função da densidade relativa das espumas de alumina. As linhas contínuas representam as equações (A) e (B).

[Figure 1: Compression [4] and flexural strengths as a function of relative density of alumina foams. The continuous lines represent equations (A) and (B).]

as paredes e filamentos da estrutura celular (σ_p) em virtude do aumento do número de defeitos presente. De fato, análises feitas em microscópio eletrônico de varredura revelam que em amostras muito porosas a espessura dos filamentos pode ser bem pequena, atingindo valores da mesma ordem de grandeza que o tamanho de partícula usado para preparar as suspensões. Nestas condições, pode ocorrer, durante a produção de espuma, uma redução da densidade de empacotamento das partículas contidas nestes filamentos decorrente de restrições geométricas impostas por suas reduzidas dimensões. A redução do empacotamento de partículas no compacto verde proporciona, após a sinterização, uma microestrutura com menor grau de densificação e maior quantidade de defeitos. As Figs. 2-a e 2-b apresentam duas imagens ilustrativas de uma amostra com valores de densidade relativa de 0,13 e de 0,06, respectivamente.

Observa-se que a amostra mais densa ($\rho/\rho_0 = 0,13$, Fig. 2-a) apresenta uma microestrutura homogênea, com baixa porosidade. Já a amostra menos densa ($\rho/\rho_0 = 0,06$, Fig. 2-b) apresenta maior porosidade entre partículas e regiões com baixo empacotamento. O uso de pós cerâmicos constituídos por partículas menores e com geometria arredondada pode ser uma alternativa para melhorar o empacotamento do pó no compacto verde que constitui as paredes das células, proporcionando, após a sinterização, uma microestrutura mais fina, homogênea, densa, e portanto com superior resistência mecânica. Entretanto, estudos mais específicos, são necessários para comprovar esta hipótese.

A Fig. 3 apresenta o módulo de Weibull, m , calculado para as amostras ensaiadas sob flexão em quatro pontos, em função da densidade relativa.

Os valores obtidos apresentaram uma ampla variação ($7 < m < 15$) entre as amostras de diferentes densidades relativas. Este resultado mostra que a homogeneidade macroestrutural das espumas obtidas por este processo pode variar

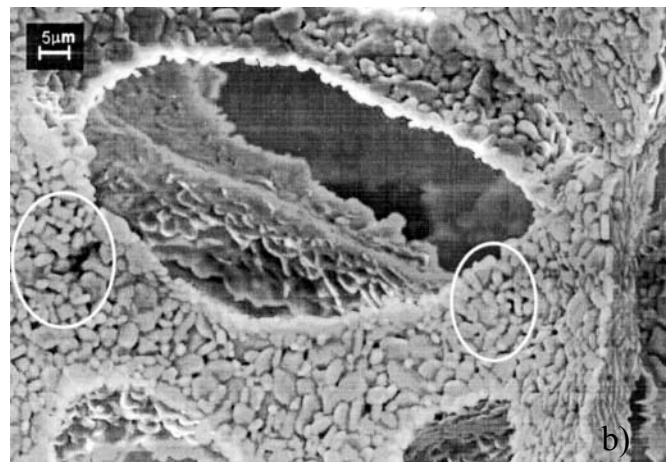
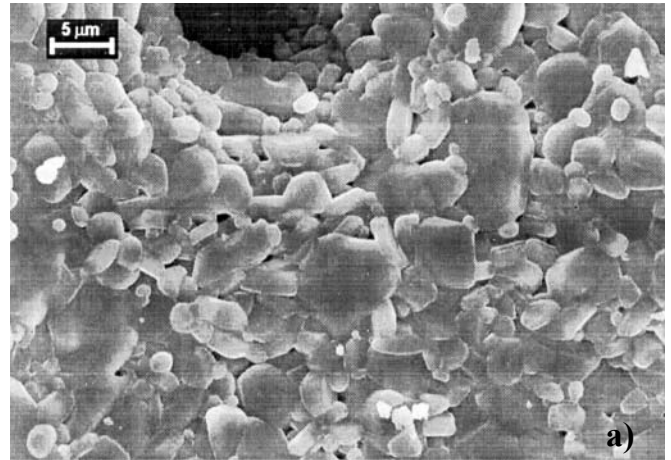


Figura 2: Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura das espumas de alumina com densidades relativas de (a) 0,13 e (b) 0,06. Destaque em (b) para defeitos originados possivelmente de um mal empacotamento das partículas junto à parede da célula.

[Figure 2: SEM pictures of alumina foams with different values of relative density: (a) 0.13 and (b) 0.06. Circles in (b) shows defects originated from the poor particle packing on the cell wall.]

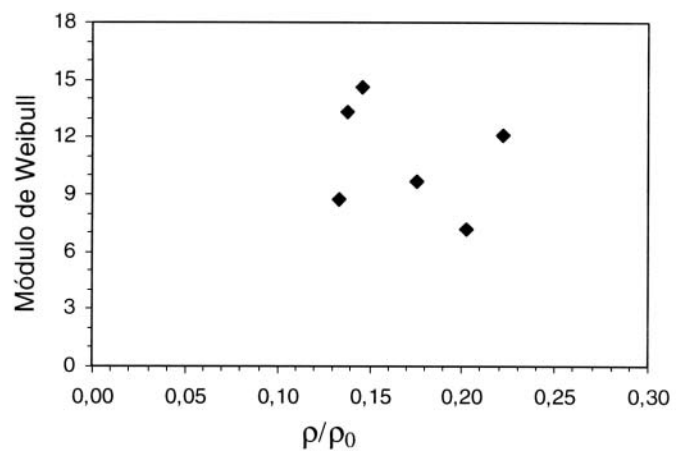


Figura 3: Módulo de Weibull das amostras ensaiadas por flexão em quatro pontos em função da densidade relativa das espumas de alumina. [Figure 3: Weibull modulus of samples tested by 4-point bending as a function of relative density of alumina foams.]

sensivelmente para cada lote produzido. Algumas amostras apresentaram uma distribuição volumétrica homogênea dos poros, resultando em valores elevados do módulo de Weibull. Outras amostras, ao contrário, apresentaram uma maior variação no tamanho dos defeitos críticos (poros), proporcionando valores menores do módulo de Weibull. No entanto, nenhuma relação entre o módulo de Weibull e a densidade relativa do material foi verificada. Esta característica sugere que a homogeneidade macroestrutural depende, até o momento, mais da habilidade e cuidado do operador em produzir uma espuma homogênea do que de variáveis intrínsecas ao processo. A produção de espuma através de técnicas mais refinadas e automatizadas são apontadas como possíveis alternativas para aumentar o módulo de Weibull, bem como a reprodutibilidade deste parâmetro entre diferentes lotes. Deve-se ressaltar que o valor do módulo de Weibull foi calculado com base em um número de amostras ensaiadas entre 10 e 15, inferior ao número recomendado de 30 amostras. Entretanto, para todos os conjuntos de amostras foi encontrado um coeficiente de correlação (r^2) superior a 0,9, o que permite uma boa confiabilidade nos valores calculados.

Os módulos de Young e de cisalhamento obtidos experimentalmente para as espumas cerâmicas são mostrados na Fig. 4, em função da densidade relativa do material. A Fig. mostra também as curvas teóricas que descrevem o efeito da porosidade sobre estas duas propriedades segundo os seguintes modelos:

Modelo de Mackenzie [2]:

$$\text{Módulo de Young} \quad E = E_p (1 - 1,9 \cdot P + 0,9 \cdot P^2) \quad (C)$$

Modelo de Gibson & Ashby [9]:

$$\text{Módulo de Young} \quad E/E_p = C_1 (\rho/\rho_0)^2 \quad (D)$$

$$\text{Módulo de Cisalhamento:} \quad G/E_p = C_2 (\rho/\rho_0)^2 \quad (E)$$

onde: P é a porosidade, E_p é o módulo elástico do material denso, C_1 e C_2 são constantes com valores aproximados de 1 e $3/8$, respectivamente. Os cálculos foram feitos considerando o valor de E_p igual a 390 GPa, típico de uma alumina densa.

Verifica-se que o aumento da porosidade provocou uma redução de ambos os módulos elásticos, conforme previsto pelos modelos teóricos. Os valores do módulo de Young obtidos experimentalmente apresentaram boa concordância com os valores previstos pelo modelo de Mackenzie, embora este modelo tenha sido deduzido considerando apenas poros esféricos fechados e uma porosidade de no máximo 50%. Os valores dos módulos elásticos previstos pelo modelo de Ashby foram menores do que os valores medidos experimentalmente. O modelo de Ashby resulta da aplicação da teoria da elasticidade a sólidos celulares, sendo válido para qualquer porosidade em materiais constituídos por células com geometria equiaxial. Embora os poros nas espumas estudadas apresentem uma geometria aproximadamente esférica, desvios em relação à esfericidade podem ocorrer, como constatado

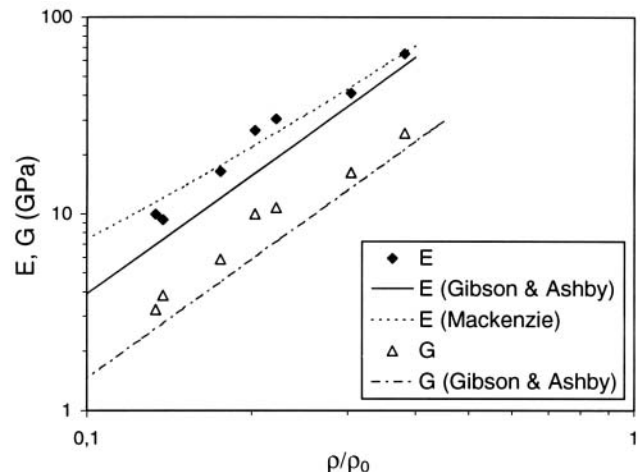


Figura 4: Módulos de Young (E) e de cisalhamento (G) medidos pelo método de ressonância mecânica de barras. As linhas representam a variação dos módulos elásticos em função da densidade relativa calculados segundo os modelos de Gibson & Ashby [8] e de Mackenzie [2].

[Figure 4: Young's modulus (E) and shear modulus (G) measured by the mechanical resonance method. The lines represent the elastic moduli values as a function of relative density according to the Gibson & Ashby [8] and Mackenzie [2] models.]

em espumas de alumínio produzidas a partir do metal líquido [10]. O desvio entre o modelo de Ashby e os dados experimentais pode ainda estar relacionado à origem empírica do valor sugerido para as constantes C_1 e C_2 .

CONCLUSÕES

Espumas cerâmicas produzidas através do processo gelcasting associado à aeração de suspensões de alumina tiveram suas principais propriedades mecânicas avaliadas em função da densidade relativa. O aumento da porosidade provocou um decréscimo do módulo de ruptura sob compressão e sob flexão em 4 pontos. Para densidades relativas acima de 0,12 a variação do módulo de ruptura em função da densidade relativa apresentou uma boa concordância com o modelo de Ashby. Para densidades inferiores a 0,12 o módulo de ruptura desviou-se para valores progressivamente inferiores aos previstos pelo modelo teórico, sugerindo a ocorrência de uma deterioração da resistência mecânica dos filamentos que compõem a estrutura reticular. A redução da resistência mecânica nos materiais com densidade muito baixa pode estar associada à reduzida espessura dos filamentos que compõem as paredes das células, a qual pode atingir a mesma ordem de grandeza das partículas usadas no processamento. Isso causa uma redução na densidade de empacotamento do compacto verde que culmina em uma microestrutura mais heterogênea. O módulo de Weibull variou significativamente de lote para lote com densidades relativas distintas. No entanto, não apresentou nenhuma relação com essa característica do material. Embora elevados, os valores do módulo de

Weilbull apresentaram uma grande variação, indicando a baixa reprodutibilidade do processo de produção de espuma, o qual proporcionou algumas amostras com macroestrutura bastante homogênea e outras com uma distribuição heterogênea de macroporos, que constituíram os defeitos críticos. A automatização e o uso de processos mais refinados de produção de espuma são apontados como alternativas para aumentar o módulo de Weilbull deste material e torná-lo mais reprodutível entre diferentes lotes. Os módulos de Young e de cisalhamento foram satisfatoriamente caracterizados pelo método de ressonância mecânica de barras. O aumento da porosidade provocou a redução dos módulos elásticos, havendo uma boa concordância entre os valores experimentais obtidos e os modelos teóricos de Mackenzie e de Ashby, com pequena vantagem para o primeiro.

AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer ao apoio recebido da CAPES, FAPESP, CNPq e ALCOA Alumínio S. A.

REFERÊNCIAS

- [1] I. Nettleship, *Key Eng. Mater.* **122-124** (1996) 305-24.
- [2] W. D. Kingery, H. K. Bowen, D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, 2nd Edition, John Wiley & Sons (1976).
- [3] P. Sepulveda, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **76**, 10 (1997) 61-65.
- [4] F. S. Ortega, P. Sepulveda, M. D. M. Innocentini, V. C. Pandolfelli, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **80**, 4 (2001) 37-42.
- [5] A. R. Migliore Jr., E. D. Zanotto, *Cerâmica* **38**, 253 (1992) 7-11.
- [6] E. Schreiber, A. L. Orson, N. Soga, *Elastic Constants and Their Measurement*, Chap. 4: Dynamic Resonance Method for Measuring the Elastic Moduli of Solids, Mc, Graw-Hill, (1973), pp. 82-125.
- [7] A. E. M. Paiva, J. A. Rodrigues, *Anais do 45º Congresso Brasileiro de Cerâmica*, Florianópolis, CD-ROM, pp.2200301-2200313 (2001).
- [8] A. E. M. Paiva, E. L. G. Villaboim, F. S. Ortega, J. A. Rodrigues, V. C. Pandolfelli, *Anais do 46º Congresso Brasileiro de Cerâmica*, S. Paulo (2002).
- [9] L. J. Gibson, M. F. Ashby, *Cellular Solids – Structure and Properties*, 2nd Edition, Cambridge University Press (1997).
- [10] A. E. Simone, L. J. Gibson, *Acta Mater.* **46**, 9 (1998) 3109-3123.
(*Rec.* 28/03/02, *Ac.* 14/06/02)