

## CONFORMAÇÃO FLUIDA DE MATERIAIS CERÂMICOS

### ÍNDICE

1. Introdução.....	2
2. Colagem de Barbotina.....	3
Reologia de suspensões usadas na colagem de barbotina.....	5
Parâmetros de controle.....	5
Colagem sob Pressão .....	9
Empacotamento de Partículas .....	10
3. Outros Processos de Conformação Fluida .....	12
Tape Casting.....	12
Gelcasting.....	13
4. Bibliografia.....	14
5. Questões .....	15

### 1. Introdução

A conformação fluida é baseada no preenchimento de um molde por uma suspensão cerâmica de consistência fluida. A consolidação do compacto cerâmico ocorre quando mudanças físicas, químicas e/ou térmicas levam a barbotina a desenvolver alguma resistência mecânica.

A conformação fluida de materiais cerâmicos apresenta vantagens e desvantagens em termos de processo. É importante se identificar a necessidade desse tipo de processamento e o momento em que sua relação custo/benefício se faz interessante. Uma importante característica da conformação fluida é que, em uma suspensão, é relativamente mais fácil dispersar a matéria-prima, comparativamente a outros processos de fabricação. Nas suspensões cerâmicas, combinando operações como moagem, peneiramento a úmido, filtragem, juntamente com a ação de defloculantes, é possível eliminar flocos, agregados duros, inclusões entre outras fontes potenciais de defeitos no produto final, capazes de comprometer seu desempenho. Com isso, é possível atingir alto grau de controle sobre a microestrutura dos produtos, resultando em propriedades superiores.

Existem diversas alternativas para se obter um corpo cerâmico a partir de uma suspensão fluida. Algumas são tradicionais, como a colagem de barbotina, a colagem sob pressão e a aplicação de concretos e argamassas. Outras envolvem equipamentos sofisticados, como a colagem de folhas, ou processos físico-químicos que apenas recentemente passaram a ser empregados no processamento cerâmico, como o gelcasting e a deposição eletroforética.

A microestrutura e, portanto, as propriedades do corpo cerâmico, podem ser controlada através de dois parâmetros principais: 1) morfologia e distribuição de tamanho de partícula e 2) a dispersão do material no meio líquido, controlando-se as forças de atração/repulsão entre as partículas.

Devido à baixa viscosidade da suspensão cerâmica, é possível a obtenção de corpos cerâmicos com geometrias complexas e alto grau de detalhamento. Embora o custo envolvido na conformação fluida de materiais cerâmicos seja relativamente baixo, deve-se lembrar que há um considerável gasto energético para remover a grande quantidade de líquido presente na suspensão, como por exemplo, na colagem de folhas ("tape casting"). A grande quantidade de líquido a ser eliminada dificulta também, em certos processos, um controle dimensional preciso da peça, o que depende, em grande parte, da distribuição de tamanho de partícula e da área superficial do pó.

A Tabela I traz uma comparação das características dos principais processos de conformação fluida (colagem de barbotina e folhas) com outros processos relevantes na fabricação de materiais cerâmicos. A Tabela II compara as características de diversos processos de conformação fluida.

TABELA I: Características de alguns métodos de processamento cerâmico.

	Prensagem a seco	Prensagem isostática	Extrusão	Moldagem por injeção	Colagem de barbotina	Colagem de folhas
<b>Material de partida</b>	Grânulos	Grânulos	Pasta	Grânulos/Pasta	Barbotina	Barbotina
<b>Teor de umidade (m%)</b>	0 – 5%	0 – 5%	18 – 25%	-	25 – 50%	25 – 50%
<b>Formatos</b>	Planos	Complexos	Simple	Complexos	Complexos	Planos
<b>Automação</b>	Sim	Batelada	Contínuo	Contínuo	Batelada	Contínuo
<b>Orientação de partículas</b>	Sim	Não	Sim	Sim	Sim	Sim

TABELA II: Características dos processos de conformação fluida.

Processo	Molde	Características	Produtos
Colagem de barbotina	Gesso/polímero poroso	Variedade de formas, facilidade de instalação, mecanização disponível	Refratários, tubos fechados, produtos avançados/tradicionais
Colagem de folhas	Lâmina metálica	Produção em massa	Substratos finos
Colagem de gel	Molde metálico/polimérico	Formas complexas, boa dispersão de pós, densidade uniforme	Produtos estruturais avançados, isolamento, refratários
Ligação por reação	Vários materiais	Formas complexas, tamanhos grandes/pequenos	Concreto, refratários, isolamento, restaurações dentárias

## 2. Colagem de Barbotina

A conformação de uma peça cerâmica por colagem de barbotina é mostrada na Figura 1. Os passos envolvidos neste processo são: a preparação da suspensão fluida, incluindo o uso de diferentes matérias-primas e incorporação de aditivos de processamento, beneficiamento da suspensão através de imagem, peneiramento ou outra forma de classificação, evacuação do ar para eliminação de bolhas, preenchimento de um molde poroso, formação da parede, drenagem, secagem parcial (com o corpo ainda na matriz), separação da matriz (desmoldagem) e, às vezes, limpeza e acabamento da superfície antes da secagem final.

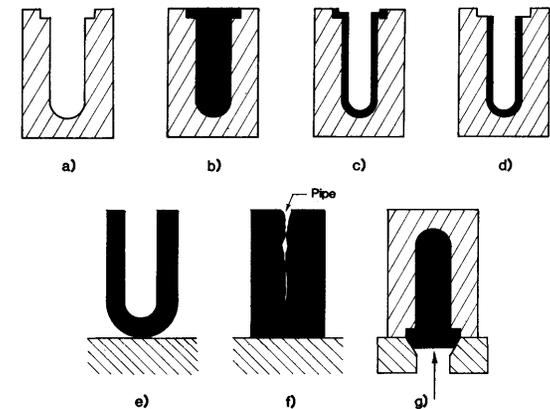


FIGURA 1: Etapas da Colagem de Barbotina (a) molde poroso; (b) preenchimento com barbotina; (c) drenagem da barbotina em excesso; (d) acabamento; (e) tempos prolongados de colagem fornecem paredes mais grossas; (f) moldados quase sólidos; (g) moldagem com aplicação de pressão.

A Figura 2 apresenta um fluxograma das etapas do processamento por colagem de barbotina.

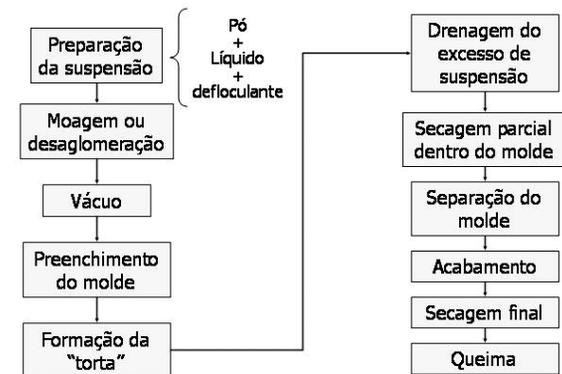


FIGURA 2: Fluxograma do processo de colagem de barbotina.

Barbotinas contendo líquidos, sólidos, e aditivos de processamento podem ser preparadas em uma variedade de misturadores, assim como, em moinhos de bolas, planetários e vibratórios. O tamanho do lote pode variar de uma fração de litro, para cerâmicas especiais, a até muitos milhares de galões quando se

produzem porcelanas, por exemplo. A mistura de alta energia e/ou moagem deve ser capaz de dispersar completamente os aglomerados, preferencialmente com um tempo de mistura reduzido; entretanto, misturas de baixa intensidade por um período de tempo mais longo são usadas quando materiais sólidos relativamente macios não devam ser triturados ou cominuídos até a faixa coloidal. Aditivos que podem ser degradados durante a mistura, tais como polímeros de peso molecular médio a alto, são freqüentemente adicionadas próximo ao final do ciclo de homogeneização, e sua degradação potencial pode influenciar a escolha da operação de mistura.

### Reologia de suspensões usadas na colagem de barbotina

Barbotinas para moldagem são tipicamente formuladas para ter um comportamento pseudoplástico, apresentando viscosidade aparente abaixo 2000 mPa·s sob uma taxa de cisalhamento de 1-10 s<sup>-1</sup>, valores típicos na etapa de preenchimento do molde, como mostra a Figura 3. Este comportamento da viscosidade é conveniente para mistura e bombeamento, bem como no preenchimento do molde. Uma viscosidade menor, abaixo de 1000 mPa·s, é necessária quando a suspensão deve ser peneirada e bolhas de ar devem ser rapidamente eliminadas da solução. A densidade e viscosidade aparente da suspensão devem, sempre, ser altas o suficiente para minimizar a sedimentação de partículas durante o período de colagem.

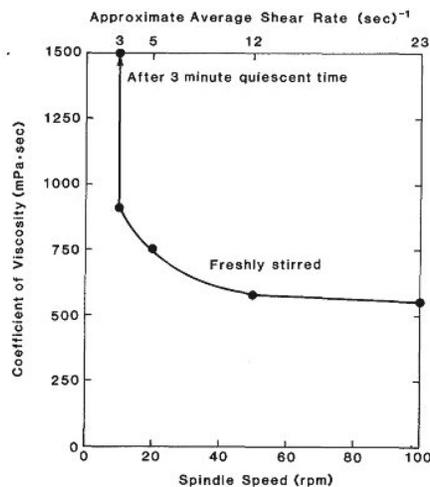


FIGURA 3: Gráfico do comportamento reológico típico de uma suspensão usada no processo de colagem de barbotina.

### Parâmetros de controle

Na colagem de barbotina, a formação de uma camada consolidada de partículas na superfície do molde ocorre através por filtração. Para filtração uniaxial, *Processamento de Materiais Cerâmicos – Conformação Fluida de Materiais Cerâmicos* - Prof. Dr. Fernando S. Ortega

a espessura da camada  $L$  como função do tempo de moldagem  $t$  é dada aproximadamente por:

$$L = \sqrt{\frac{2J \cdot \Delta P \cdot t}{\eta \cdot R_c}} \quad (1)$$

onde  $J$  = volume da torta/volume do líquido removido,  $\bullet$   $P$  é a sucção aparente do molde,  $\zeta$  é a viscosidade do líquido transportado e  $R_c$  é permeabilidade da torta formada.

O comportamento expresso pela equação (1) é mostrado na Figura 4, onde se observa que a velocidade de formação da parede varia com a raiz quadrada do tempo. Este modelo é válido quando o transporte de líquido através da torta em formação é o fator limitante. Entretanto, o transporte do líquido no molde por sucção capilar depende da quantidade de líquido residual no molde e da profundidade da penetração do líquido. Quando, após ter absorvido líquido de vários moldados, o molde se torna "encharcado", este pode se tornar o fator limitante.

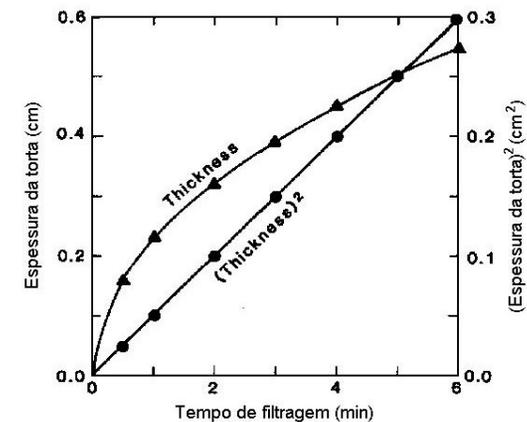


FIGURA 4: Variação da espessura da torta ao longo do tempo, mostrando seu comportamento parabólico.

Ajustes de parâmetros para aumentar a velocidade de colagem são indicados através da equação (1). O parâmetro  $J$  é maior quando a diferença na concentração de líquido entre a barbotina e a torta é pequena. Uma concentração de sólidos maior na suspensão irá aumentar  $J$ . O aquecimento da barbotina pode reduzir a viscosidade do líquido, mas o aquecimento pode também mudar o estado de defloculação o qual mudaria  $R_c$ . Uma solução parcialmente coagulada, a qual produz uma torta com porosidade relativamente alta, vai aumentar  $J$  e abaixar  $R_c$  acelerando a moldagem. Isto é aceitável para produtos de porcelana, os quais são densificados através da grande quantidade de fase vítrea produzida durante

sinterização. Na produção de peças cerâmicas policristalinas sinterizadas no estado sólido, uma torta densa é produzida a partir de uma barbotina bem defloculada, reduzindo a relação  $J/R_c$  e, portanto, a velocidade de formação da torta. O efeito do ajuste de parâmetros na cinética da colagem é mostrado na Figura 5. Para fins de comparação quantitativa, a taxa de colagem é convenientemente expressa como  $L^2/t$ , tornando-se independente do tempo.

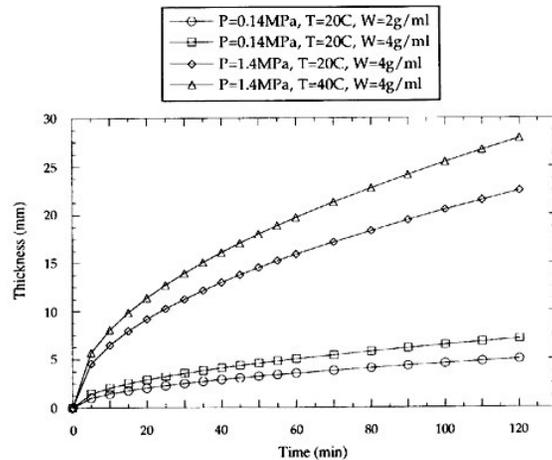


FIGURA 5: Efeito da pressão, concentração de sólidos e temperatura na velocidade de formação da parede em corpos produzidos por colagem de barbotina.

O formato das curvas na Figura 5 torna evidente que peças com paredes finas são manufaturadas com maior produtividade. Tempos de colagem podem ser reduzidos significativamente através da aplicação de uma pressão externa na barbotina, o que será discutido em uma seção posterior.

Quando se pretende formar apenas uma camada depositada sobre a parede do molde, e não um corpo maciço, a barbotina excedente precisa ser drenada rapidamente da superfície da torta quando esta atinge a espessura desejada. Entretanto, o moldado deve ter uma tensão de escoamento suficiente para não sofrer deformações durante a desmoldagem. A Figura 6 mostra a diferença entre a tensão de escoamento (Yield Strength) da suspensão usada para preencher o molde, da torta após a drenagem da suspensão e da torta parcialmente seca, quando é destacada do molde. Esta diferença é decorrente da redução do teor de líquido. Em alguns sistemas, especialmente em barbotinas parcialmente coaguladas, as forças de coagulação no moldado contribuem para aumentar a resistência ao escoamento. Essa coagulação é freqüentemente denominada gelificação. A tensão de escoamento da torta depende também do empacotamento das partículas na torta, das forças de atração entre as partículas (a qual aumenta quando ocorre coagulação do pó) e da resistência proporcionada por ligantes previamente adicionados à suspensão.

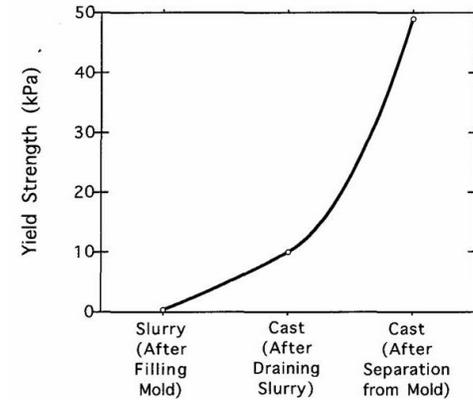


FIGURA 6: Tensão de escoamento (Yield Strength) aumenta nas diferentes etapas do processo de colagem, à medida que a quantidade de água é reduzida.

A separação da torta da parede do molde ocorre por retração do moldado durante a secagem. Ar pode ser pressurizado na face externa do molde na desmoldagem pneumática, acelerando o processo. As peças cerâmicas, parcialmente secas, devem ser suficientemente resistentes para resistir à fratura e deformação durante o manuseio.

A coagulação parcial da argila presente na barbotina aglomera as partículas coloidais, elevando a viscosidade que, normalmente é ajustada para valores ligeiramente acima do mínimo possível (Figura 7).

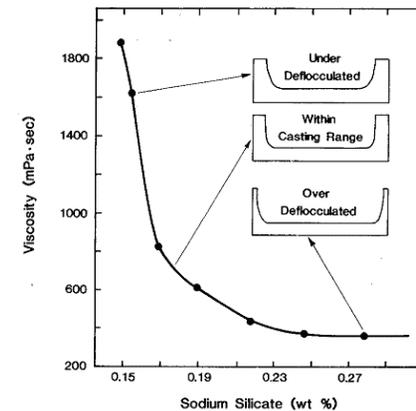


FIGURA 7: Efeito da concentração de defloculante na viscosidade da barbotina.

### Colagem sob Pressão

A colagem sob pressão tem sido usada na fabricação de porcelanas, louça sanitária e peças refratárias com geometria complexa. Sistemas relativamente automatizados são atualmente usados em algumas indústrias. Na colagem sob pressão, o molde, geralmente de material polimérico poroso, serve como um suporte para filtragem com a geometria desejada. O tempo de moldagem é controlado pela pressão aplicada sobre a barbotina, podendo ser reduzido significativamente à medida que se aumenta a pressão, como ilustra a Figura 8.

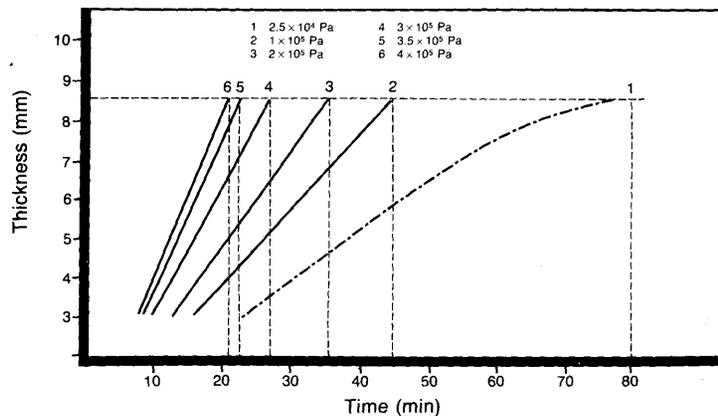


FIGURA 8: Tempo de colagem necessário para se obter uma torta com espessura (thickness) de 8,5 mm em molde de gesso (sem aplicação de pressão, curva 1) e com a aplicação de valores crescentes de pressão.

A colagem sob pressão ocorre de forma similar à injeção cerâmica, com a diferença de que a redução da concentração de água é que atua como mecanismo de enrijecimento da suspensão, substituindo a manipulação térmica do material cerâmico.

Dentre as vantagens verificadas no processo de colagem sob pressão incluem-se o menor gasto com a confecção de moldes (geralmente são mais duráveis), o controle do tempo de moldagem através da pressão aplicada e a redução do tempo de secagem devido à menor concentração de líquidos e menor retração de secagem. As desvantagens incluem adaptação das matrizes porosas antigas às exigências da colagem sob pressão, custo envolvido com a aquisição de novas matrizes de materiais não-tradicionais (poliméricas), e custo de capital mais alto. Em termos de qualidade do produto final, tem-se maior precisão nas formas, maior resistência mecânica e densidade a verde.

A Figura 9 ilustra um equipamento industrial utilizado para produzir peças sanitárias por colagem sob pressão.



FIGURA 9 – Sistema de colagem sob pressão usado na fabricação de peças sanitárias.

### Empacotamento de Partículas

Um dos fatores mais importantes para a otimização do empacotamento de partículas é a distribuição granulométrica. Distribuições granulométricas muito estreitas geram maior quantidade de poros. Ao se aumentar a faixa de tamanhos de partículas, temos partículas menores preenchendo os poros existentes entre as partículas maiores. Alguns modelos teóricos foram desenvolvidos para prever e otimizar a densidade de empacotamento de um pó.

O modelo de Andreasen, o qual evoluiu a partir do modelo de Furnas, mostra que a distribuição real de partículas é contínua, sendo possível que todos os diâmetros estejam presentes. Tem como maior limitação considerar as distribuições com partículas infinitamente pequenas.

O Modelo de Alfred observa que tanto o Modelo de Furnas como o Modelo de Andreasen apresentam uma progressão geométrica. Ambas convergem matematicamente para uma equação única a qual consiste no modelo de Alfred. Seu principal avanço é considerar que existe um limite inferior de tamanho de partícula. Estudos apontam para uma maior eficiência de empacotamento pelo modelo de Alfred, seguido por Andreasen e Furnas. A Figura 10 mostra duas distribuições granulométricas, obtidas a partir da mistura de matérias-primas com diferentes granulometrias, as quais foram ajustadas de modo a se aproximarem ao máximo das distribuições de Alfred e de Andreasen.

Verifica-se que a distribuição ajustada pelo modelo de Andreasen apresenta maior concentração de partículas finas do que a de Alfred. Por outro lado, admite-se que o modelo de Alfred, ao considerar a existência de partículas com um limite mínimo de tamanho, faz um ajuste mais realista da distribuição granulométrica, proporcionando melhor empacotamento.

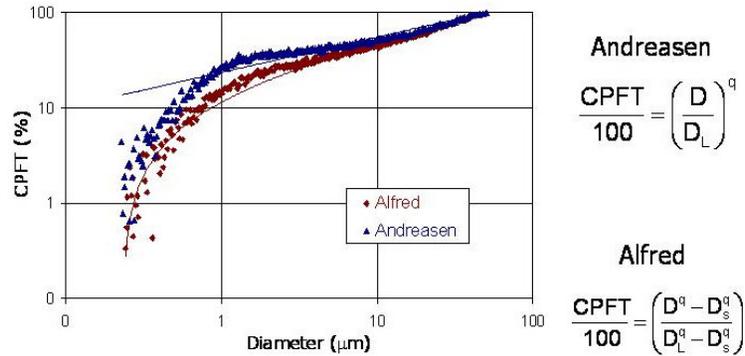


FIGURA 10: Distribuições teóricas (linha contínua) e obtidas experimentalmente pela combinação de diferentes matérias-primas (símbolos).

A figura 11 mostra a porosidade de compactos produzidos por diferentes técnicas com ambos os pós. Verifica-se que, de fato, o pó ajustado ao modelo de Alfred apresentou menor porosidade em comparação ao modelo de Andreasen, quando conformado por prensagem uniaxial ou isostática. Entretanto, quando conformado por colagem de barbotina, apresentou a maior porosidade, enquanto que o pó ajustado ao modelo de Andreasen apresentou redução de porosidade em relação aos compactos obtidos por prensagem.

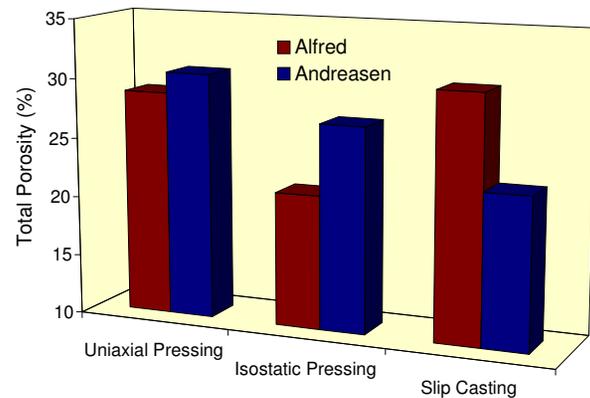


FIGURA 11: Porosidade aparente de compactos obtidos por diferentes processos, utilizando pós com distribuição granulométrica ajustada aos modelos de Alfred e de Andreasen.

Este fato deve-se ao fato de que, no processo de colagem, à medida que a água atravessa a torta formada sobre a superfície do molde de gesso, arrasta consigo partículas finas que, estando em menor quantidade, movimentam-se através dos poros localizados entre partículas maiores, depositando-se sobre a superfície do molde (figura 12). Já na amostra ajustada ao modelo de Andreasen, a alta concentração de partículas finas resulta em poros de dimensões reduzidas, através dos quais não é possível a passagem de partículas, mesmo as mais finas. Assim, não ocorre o arraste de partículas coloidais e a homogeneidade do compacto é superior, como pode ser visto na figura 12.

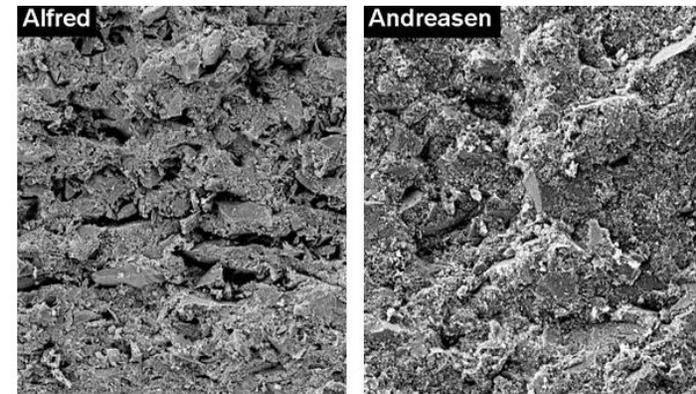


FIGURA 12: Micrografias de corpos cerâmicos obtidos por colagem de pós com distribuição granulométrica de Alfred e de Andreasen.

### 3. Outros Processos de Conformação Fluida

#### *Tape Casting*

Conforme o nome indica, a técnica se baseia na produção de fitas finas de material flexível por meio de colagem. Essas camadas são preparadas a partir de barbotinas, de muitas formas similares às usadas na colagem de barbotina tradicional. Ligantes e plastificantes são incorporados à suspensão para garantir a resistência mecânica e flexibilidade da fita cerâmica. Poros podem agir como iniciadores de trinca, sendo importante a desaeração para retirar qualquer gás aprisionado, ou bolhas de vapor dissolvidas na massa cerâmica.

A fita é formada ao se verter a barbotina em uma superfície plana (aço inoxidável, vidro, filme polimérico...). Uma lâmina (*doctor blade*) espalha a barbotina formando uma camada fina e de espessura uniforme sobre a superfície, como se observa na Figura 13. Durante a secagem, componentes voláteis são removidos por evaporação. O produto a verde é uma fita flexível que pode ser cortada, ou perfurada, antes da queima. Esse processo é usualmente utilizado para a obtenção de substratos cerâmicos sobre os quais são montados circuitos eletrônicos.

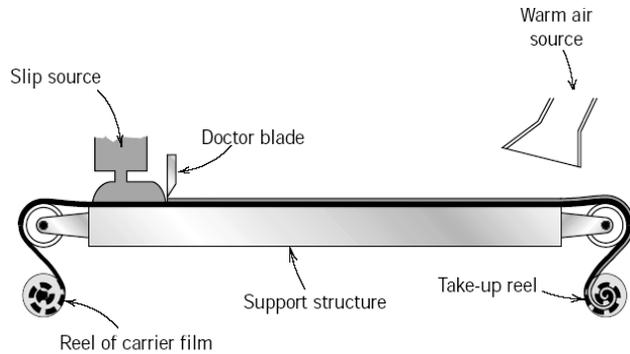


FIGURA 13: Visão esquemática do processo de colagem de folhas (*tape casting*).

### Gelcasting

Gelcasting apresenta uma origem baseada no processamento de cerâmicas tradicionais e da química de polímeros, consistindo basicamente na gelificação de uma suspensão de partículas, freqüentemente cerâmicas, através da polimerização de monômeros presentes na suspensão, originando um gel. Esse gel será responsável pela resistência mecânica a verde do material. Uma vez gelificada, a amostra é retirada do molde, seca e queimada. (Figura 14).

Este processo de fabricação tem se mostrado versátil, uma vez que pode não só originar formas complexas apresentando seções espessas e finas em uma mesma peça, como também originando peças de grandes dimensões. Essa capacidade se dá pela alta fluidez da suspensão que irá preencher os moldes. Componentes produzidos por meio desta técnica apresentam boa reprodutibilidade dimensional, devido à ausência de gradientes de compactação no corpo a verde, assim como alto módulo de Weibull para resistência mecânica, se comparado com peças fabricadas por processos semelhantes, como colagem de barbotina.

Seu processamento é versátil permitindo sua usinagem, e outras operações de acabamento à verde, pós-secagem, ou na peça já queimada. Isso possibilita modificações no desenho de pequenos lotes sem a necessidade de retrabalho do molde. Grande parte dos custos de peças cerâmicas técnicas vem da etapa de acabamento. Isso se deve ao alto grau de dureza das peças a serem usinadas exigindo ferramentas de diamante que se desgastam rapidamente. Através do processo *gelcasting* a peça pode ser submetida às operações de acabamento antes da queima, após secagem, com menor desgaste das ferramentas.

Suas principais vantagens são um ciclo rápido de produção, boa resistência mecânica em todas as etapas do processo, a possibilidade de uso de uma grande variedade de materiais diferentes, a capacidade de se produzir peças complexas e/ou de grandes dimensões e redução na quantidade de defeitos formados durante a moldagem.

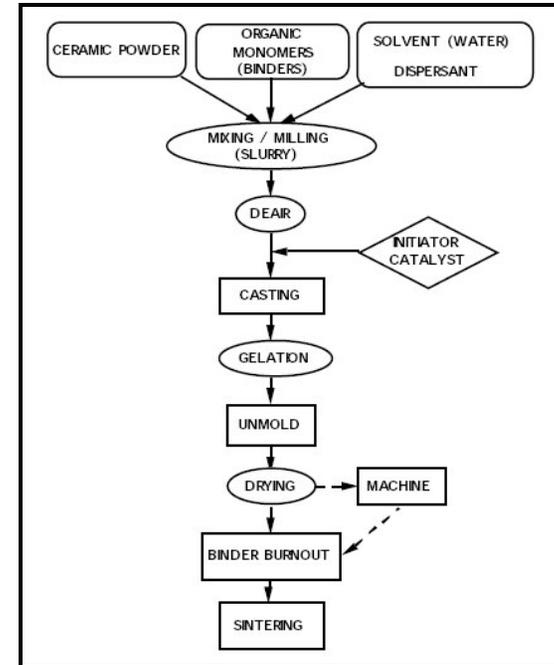


FIGURA 14: Fluxograma para o processo "gelcasting".

### 4. Bibliografia

- Reed J. S.; Principles of Ceramics Processing; Wiley Interscience; Second Edition; 1995.
- Callister W. D.; Materials Science and Engineering: An Introduction; Wiley Interscience; Fourth Edition; 1997
- Pandolfelli V. C. et al; Dispersão e Empacotamento de Partículas: Princípios e Aplicações em Processamento Cerâmico; Fazendo Arte Editorial; Primeira Edição; 2000
- Janney M. A. et al; Handbook of Ceramic Engineering; Gelcasting Chapter (Draft); 1998.

## 5. Questões

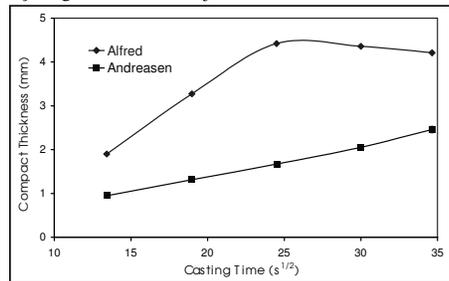
1. Quais são as vantagens e desvantagens de se empregar técnicas de conformação fluida de materiais cerâmicos? Cite pelo menos 3 exemplos.
2. Por que a conformação fluida pode, potencialmente, proporcionar corpos cerâmicos com menor quantidade de defeitos?
3. Descreva com detalhes 3 técnicas de conformação fluida de materiais cerâmicos.
4. Quais são as características de uma suspensão adequada ao processo de colagem de barbotina? Que cuidados devem ser tomados durante a preparação da suspensão para que estas características sejam obtidas?
5. Como deve ser o comportamento reológico de uma suspensão adequada ao processo de colagem de barbotina? Por que normalmente se usa um teor de defloculante ligeiramente inferior ao necessário para dispersar completamente a suspensão?
6. Na consolidação de partículas cerâmicas através de colagem de barbotina, a espessura da camada  $L$  como função do tempo de moldagem  $t$  é dada aproximadamente por:

$$L = \sqrt{\frac{2J \cdot \Delta P \cdot t}{\eta \cdot R_c}}$$

onde  $J$  = volume da torta/volume do líquido removido,  $\bullet$   $P$  é a sucção aparente do molde,  $\zeta$  é a viscosidade do líquido transportado e  $R_c$  é permeabilidade da torta formada.

- a) Determine 4 maneiras diferentes de acelerar a velocidade de formação de parede ( $dL/dt$ ), através da alteração de cada uma das 4 variáveis que compõem a equação:  $J$ ,  $\Delta P$ ,  $\eta$  e  $R_c$ .

b) Considere uma alumina com distribuições granulométricas ajustadas aos modelos de Alfred e de Andreasen. Com base na equação acima, explique por que a velocidade de formação da parede no pó com distribuição de Andreasen é menor do que no pó com distribuição de Alfred. Explique também por que, para o pó com distribuição de Alfred, a espessura da parede se torna praticamente constante após um certo período de colagem, proporcionando uma torta com porosidade maior que a da torta obtida a partir do pó com distribuição de Andreasen.



7. Por que os moldes de gesso utilizados no processo de colagem de barbotina precisam ser regularmente submetidos a operações de secagem após alguns ciclos? Por que isso não ocorre com moldes poliméricos usados na colagem sob pressão?
8. Que tipo de peça cerâmica é produzida pelo processo “Tape Casting”? Por que não é vantajoso o uso da prensagem neste caso?
9. Quais as vantagens do processo “gelcasting” em relação a outros processos de conformação fluida de materiais cerâmicos?