

INFLUÊNCIA DA MORFOLOGIA DO FORMADOR DE POROS NA MICROESTRUTURA DE UMA CERÂMICA FUNCIONAL*

Fabio Da Costa Garcia Filho¹

Michelle Souza Oliveira²

Luana Cristyne Da Cruz Demosthenes³

Sergio Neves Monteiro⁴

Resumo

Materiais cerâmicos tem seu comportamento mecânico altamente prejudicado pela presença de porosidade no material, em geral, quanto maior o grau de porosidade menor a resistência mecânica apresentada pelo material. Pela teoria de mecânica da fratura sabemos que os poros são considerados concentradores de tensão e pontos preferenciais para iniciação da fratura do material. Mas em algumas cerâmicas funcionais a presença de um alto grau de porosidade de uma morfologia específica é altamente desejada. Desta forma, o objetivo deste trabalho foi analisar a relação entre a morfologia de dois formadores de poros diferentes, grafite e amido de milho, e a morfologia da cerâmica após a sinterização. Foi verificado que o grafite tem forma de placas enquanto o amido de milho tem forma aproximadamente esférica. Em ambos os casos, foi observado uma relação com a microestrutura final da cerâmica. Mais ainda foi proposto uma formulação mista de formadores de poros, composta de 73% de grafite e 27% de amido de milho, a fim de se maximizar a interconectividade dos poros.

Palavras-chave: Cerâmicos Avançados; Porosidade, Microestrutura.

INFLUENCE OF PORE FORMER MORPHOLOGY IN THE MICROSTRUCTURE OF A FUNCTIONAL CERAMIC

Abstract

Advanced ceramics have their mechanical behavior highly impaired by the presence of porosity. In general, the higher the degree of porosity the lower the mechanical resistance presented by the material. Pores are considered stress concentrators and preferential points for initiation of the material fracture. But in some functional ceramics the presence of a high degree of porosity with a specific morphology is desired. In this way, the objective of this work was to analyze the relationship between the morphology of two different pore formers, graphite and corn starch, and the ceramic morphology after sintering. It has been found that the graphite is plate-shaped while the corn starch is approximately spherical. In both cases, a relation with the final microstructure of the ceramic was observed. Moreover, a mixed formulation of pore formers, composed of 73% graphite and 27% corn starch, was proposed in order to maximize the pore interconnectivity.

Keywords: Advanced ceramics; Porosity; Microstructure.

¹ Engenheiro de Materiais, Mestrando em Ciência dos Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro/RJ, Brasil.

² Engenheira Civil, Mestrando em Ciência dos Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro/RJ, Brasil.

³ Engenheira Civil, Mestrando em Ciência dos Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro/RJ, Brasil.

⁴ *Engenheiro Metalúrgico, Ph.D em Materials Science and Engineering, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro/RJ, Brasil..*

1 INTRODUÇÃO

Os materiais cerâmicos avançados são oriundos de uma classe de materiais que vêm sendo desenvolvida ao longo dos últimos 60 anos e que apresentam aplicabilidade nos mais diversos setores da indústria [1]. O campo de aplicação desse tipo de material é extremamente vasto podendo ser empregado desde aplicações aeroespaciais como revestimento térmico de ônibus espaciais e aplicações como componentes de sistemas de blindagem balística passando por diversas outras, como para aplicações elétricas, magnéticas, eletrônicas, óticas e, ainda, em aplicações em ambientes de altas temperaturas [2-4]. As propriedades mecânicas desses materiais sofrem grande influência da porosidade presente no material, de modo que quanto maior a porosidade menor a resistência mecânica. Mas em algumas aplicações funcionais, o grau de porosidade e a morfologia dos poros são fatores essenciais para o emprego desses materiais. Um exemplo de aplicação que uma alta porosidade é desejada é nas Pilhas a Combustível de Óxido Sólido (PaCOS).

As PaCOs são dispositivos capazes de converter diretamente energia química em energia elétrica e calor pela combinação eletroquímica de um combustível com um oxidante, com alta eficiência, na faixa de 60 – 80 % quando há o aproveitamento de calor, e baixa emissão de gases poluentes, uma vez que o produto da reação é a água [5]. As PaCOS apresentam ótimas perspectivas para aplicações estacionárias de geração de energia elétrica, sendo possível ainda a utilização em automóveis particulares, ônibus e no desenvolvimento de unidades de potência auxiliares [6-8]. Como o modo de operação desta tecnologia envolve a permeação de um gás combustível, tal como hidrogênio, metano, gás natural e entre outros, em altas temperaturas, é necessário que os cerâmicos empregados nesta aplicação apresentem certo grau de porosidade e, mais ainda, que esses poros sejam interconectados e não isolados.

Sendo assim, o objetivo deste trabalho foi verificar a relação entre a morfologia do material utilizado como formador de poros e a microestrutura final do material cerâmico. Mais ainda, esse trabalho buscou apresentar uma proposta para o melhor material a ser empregado como formador de poros para se obter um cerâmico de zircônia estabilizada com ítria com poros interconectados em sua microestrutura.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

O fluxograma abaixo (FIG. 1) apresenta todas as etapas referentes à fabricação.

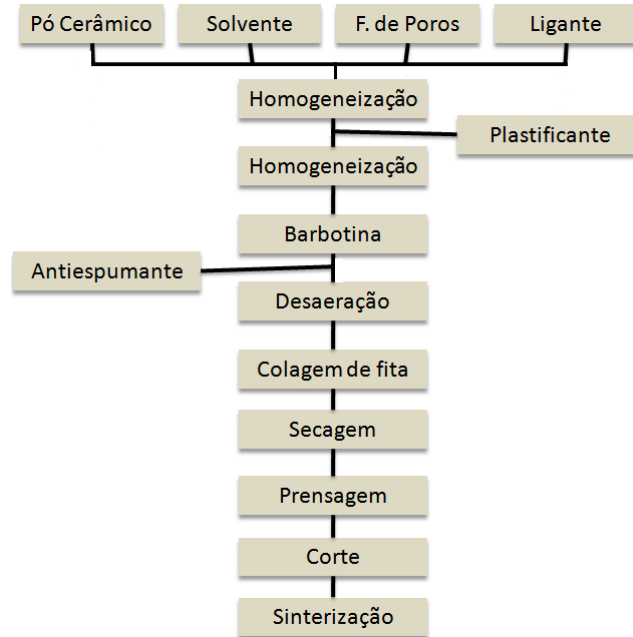


Figura 1 - Fluxograma de produção adotado nesse trabalho.

Foi utilizado como pó cerâmico a zircônia estabilizada com 8% molar de itria (Tosoh Corporation; Área superficial (BET) de 13,5 m²/g e tamanho de cristalito de 22,0 nm) em uma suspensão de base aquosa. Com base nisso os outros insumos foram providenciados: ligante (WB4101 – PolymerInnovations, Inc.), plastificante (PL005 – PolymerInnovations, Inc.) e antiespumante (DF002 – PolymerInnovations, Inc.). Como formadores de poros foram utilizados: grafite e amido de milho.

A barbotina foi processada em um moinho de bolas planetário de alta energia (Retsch PM400) para ser homogeneizada. Isso foi feito em duas etapas, a primeira com duração de 5 horas a 150 rpm e a segunda permanecendo 18 horas a 150 rpm. Por fim, adicionou-se um antiespumante à suspensão e esta permaneceu sem agitação durante 3 dias, para facilitar o escape de bolhas de ar presas dentro da suspensão (desaeração).

A conformação da barbotina cerâmica na forma de fitas foi feita utilizando o equipamento Tape Casting Machine TTC1200 (Richard E. Mistler, Inc.). A suspensão foi vertida em um reservatório fixo e carregada por uma esteira coletora polimérica inerte chamada Mylar, com uma velocidade de 0,5 cm/s (FIG.2).

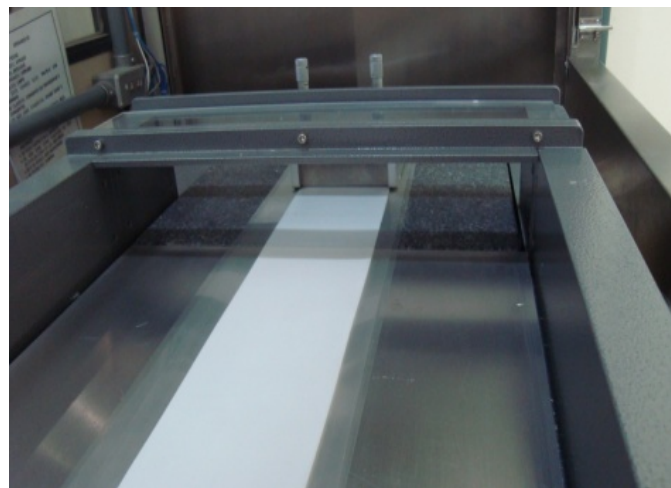


Figura 2 - Fita cerâmica sendo conformada pela técnica de colagem de fita.

Foi realizado o ensaio de termogravimetria (TG) para verificar a temperatura de eliminação dos formadores de poros, permitindo a escolha da melhor condição de sinterização a ser aplicada ao material. Tais análises foram feitas em um equipamento TGAQ500 nas condições de temperatura final de 800 °C, com uma taxa de 5°C/min e fluxo de 60 ml/min de nitrogênio.

A análise microscópica foi realizada a fim de investigar se a microestrutura obtida nas amostras era satisfatória, ou seja, se a amostra encontrava-se sinterizada e com porosidade adequada. As micrografias foram obtidas utilizando microscópio eletrônico de varredura, JEOL modelo JSM-6460LV, com sonda EDS, Noram System Six 200, acoplado. Todas as amostras foram metalizadas com ouro em equipamento da marca Emitech modelo K550, a fim de tornar a superfície da amostra condutora e melhorar o sinal gerado pelo microscópio e a qualidade da imagem.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Pós

O pó cerâmico utilizado para a produção da suspensão cerâmica (zircônia estabilizada 8% molar de ítrio - ZEI) foi obtido comercialmente pela empresa Tosoh Corporation e apresenta características físico-químicas atestadas pelo fabricante tais como área superficial BET na faixa de 10-18 m²/g, sendo 13,5 m²/g o valor medido, tamanho de cristalito de 22,0 nm e pureza de 99,9%. Tais valores se encontram na faixa ideal para a produção de suspensões para a colagem de fita [9].

A morfologia dos formadores de poros utilizados na produção das suspensões cerâmicas foi investigada com o microscópio eletrônico de varredura (FIG.3).

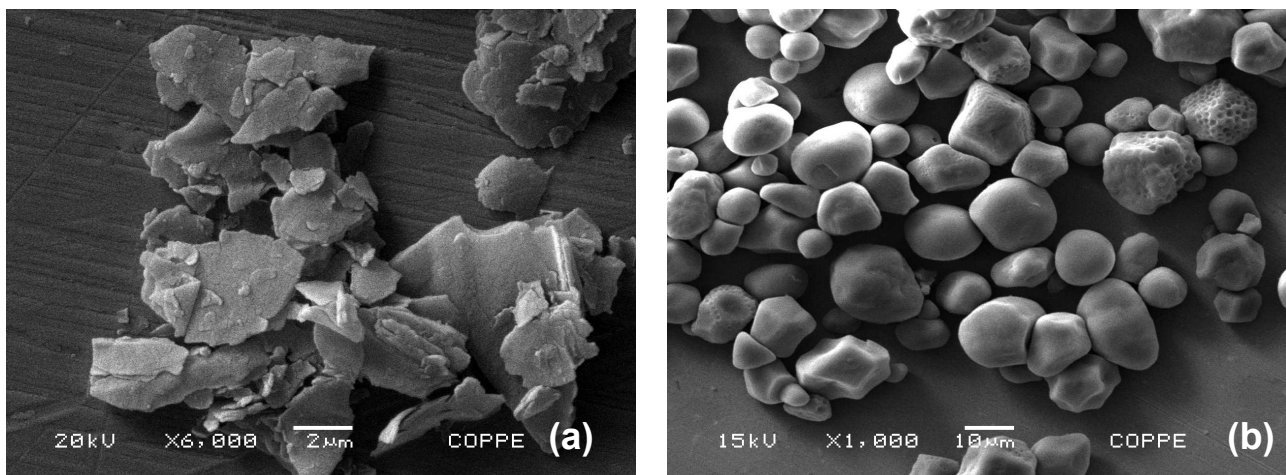


Figura 3 - Morfologia dos formadores de poros (a) grafite e (b) amido de milho.

Observou-se que o pó de grafite tem uma estrutura em forma de placas, por outro lado o pó de amido de milho apresenta uma forma relativamente esférica.

3.2 Fitas

As fitas a verdes produzidas por colagem de fita apresentam aspecto intimamente ligado aos insumos utilizados, em especial, com o formador de poros. Cada um dos formadores de poros apresenta características, sejam morfológicas, de

solubilidade ou de comportamento em suspensão, diferentes que interferem diretamente no aspecto da fita produzida.

Amido: Foi verificada a utilização desse formador de poros para produção de suspensões cerâmicas para serigrafia [10]. Por isso, o amido inicialmente se mostrou como formador de poros mais indicado para a produção das suspensões cerâmicas que dariam origem à fita. Mas tal investida não se concretizou pelo fato desse formador de poros apresentar a tendência de se aglomerar quando em suspensão aquosa, o que não acontece em suspensões de base orgânica, e conseqüentemente quando a fita foi depositada, aglomerados de amido foram observadas a olho nu (FIG.4), tais aglomerados funcionariam como concentradores de tensões da fita, dificultando assim seu processamento e limitando o uso desse insumo como formador de poros.



Figura 4 – Fita a verde produzida com amido como formador de poros.

Grafite: O pó de grafite foi o que em termos de aspecto visual da fita teve o melhor resultado, apresentando uma superfície uniforme, com poucas inclusões que resultam em concentradores de tensões (FIG.5).

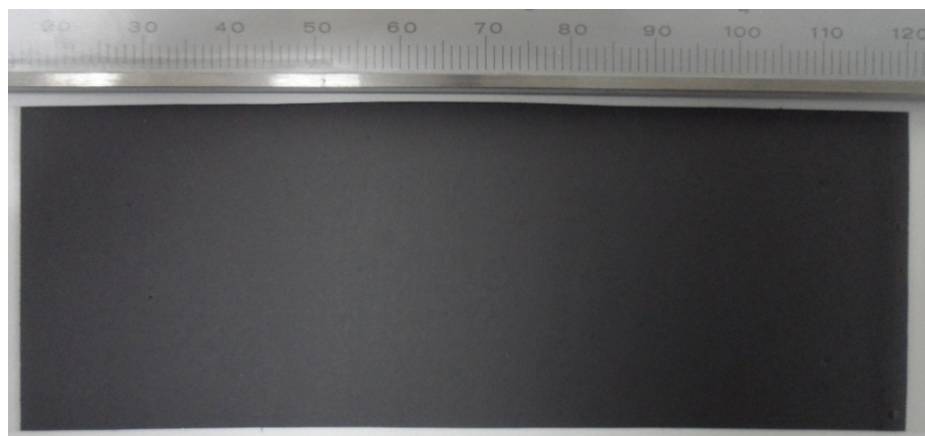


Figura 5 - Fita verde produzida com grafite como formador de poros.

O ensaio de termogravimetria (TG) foi empregado para determinar qual a faixa de temperatura em que os materiais orgânicos se decompõem e saem das fitas produzidas, já que durante a saída desses materiais a taxa deve ser baixa o suficiente para evitar o escape desordenado desses materiais, que resulta na fratura da amostra [11]. A Figura 6 apresenta a análise termogravimétrica de fitas

produzidas com diferentes formadores de poros estudados neste trabalho. A partir da análise da curva TG pode-se concluir que todo o material orgânico foi eliminado em aproximadamente 420 °C. Após esta temperatura não foi observado perda de massa significativa.

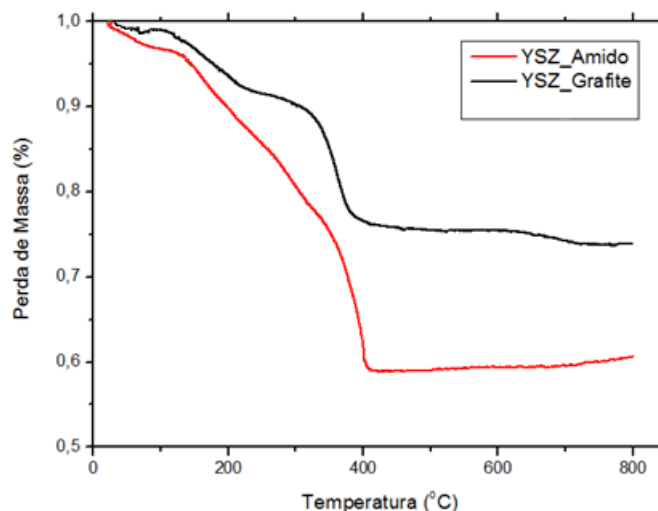


Figura 6 - Termogravimetria (TG) das diferentes fitas processadas

3.3 Placas

As Figuras 7 e 8 apresentam a micrografia transversal de placas cerâmicas produzidas com grafite e amido como formadores de poros, respectivamente. Foi observado que a morfologia dos poros é determinada em função da morfologia do pó utilizado como formador de poros. Observa-se também, que o material apresenta características típicas de início de sinterização, com início de formação de pescoços nas partículas, o que gera um elevado grau de porosidade e uma maior resistência mecânica. Tais observações apresentam-se de acordo com Sansonet al. [12] que testou grafite, amido de batata e amido de milho como formadores de poros e Sarikaya et al. [13] que testou grafite (flocos e esferoidizado), PMMA (polimetilmetacrilato) e PS (poliestireno) como formadores de poros para a produção de suspensões para colagem de fita de base orgânica e mostraram que o tamanho e a forma dos poros obtidos numa placa cerâmica é similar ao tamanho e forma inicial dos formadores de poros utilizados.

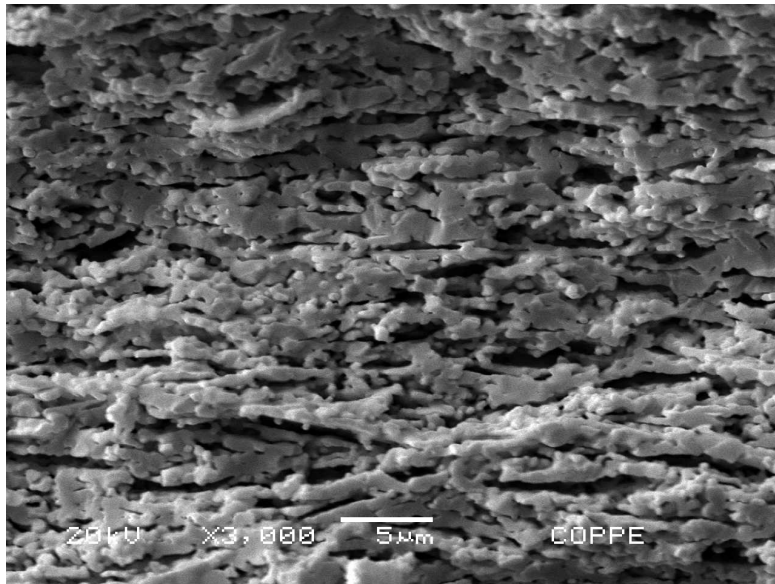


Figura 7 - MEV transversal da placa produzida com grafite como formador de poros.

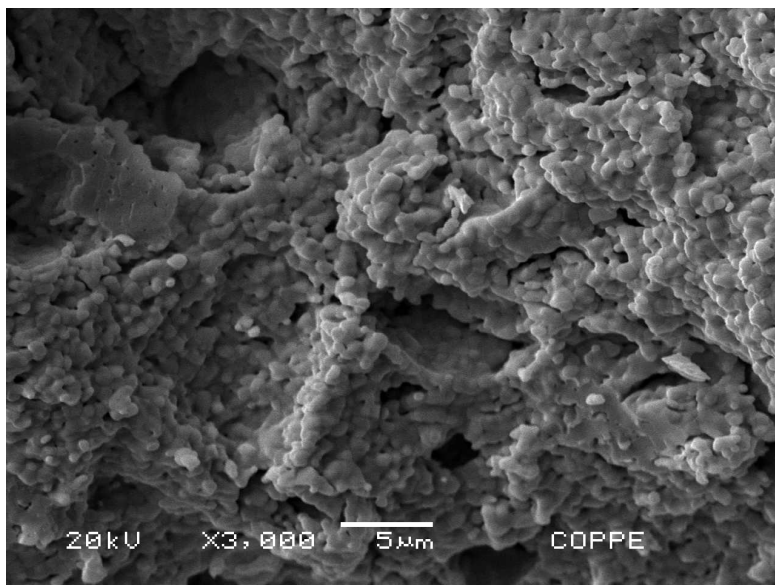


Figura 8 - MEV transversal da placa produzida com amido de milho como formador de poros.

O grafite, como discutido anteriormente, tem forma de placas e conseqüentemente ao ser eliminado da amostra, durante a sinterização, a morfologia dos poros resultantes é lamelar, a heterogeneidade no tamanho dos poros foi resultante da quebra do material para a análise, por ser uma área porosa, a fratura promove o arrancamento de material e conseqüente aumento de vazios. Seguindo a mesma linha de raciocínio, a amostra produzida com pó de amido de milho apresenta seus poros semelhantes à morfologia original do pó.

Apesar das Figuras 7 e 8 terem apresentado estruturas porosas, não fica clara a interconectividade desses poros que é fundamental como já discutido anteriormente. Procurando aumentar a interconectividade entre os poros na placa cerâmica, duas abordagens diferentes foram investigadas. A primeira consistiu na utilização de uma composição mista de formadores de poros na produção da suspensão cerâmica, no caso 73% de grafite mais 27% de amido de milho (FIG.9). A

segunda empregou a utilização de fitas produzidas com diferentes formadores de poros, empilhando ora camada produzida com grafite ora camada produzida com amido de milho (FIG.10).

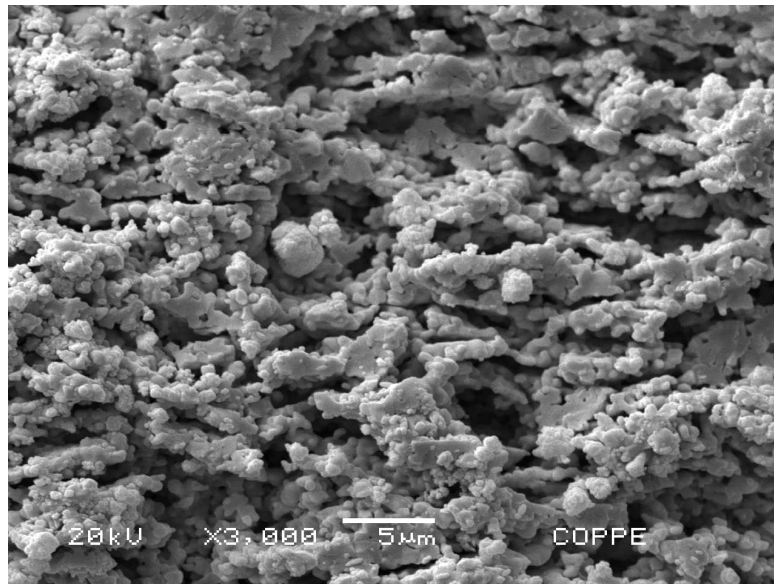


Figura 9 - MEV transversal de placa produzida com composição mista de amido de milho e grafite como formador de poros.

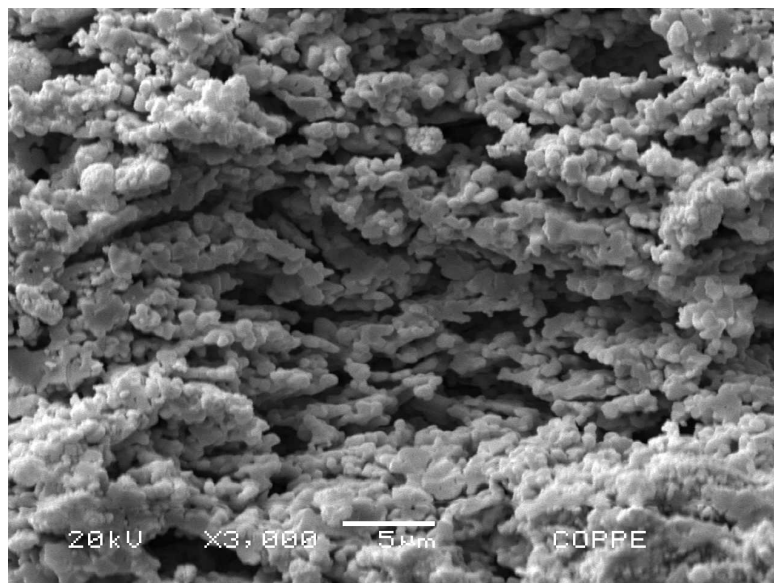


Figura 10 - MEV transversal de placa produzida com fitas de amido de milho e fitas de grafite.

Para a placa fabricada usando a composição mista dos formadores de poros foi observado que a morfologia da amostra se manteve homogênea por toda sua extensão, além de visualmente garantir maior interconectividade dos poros. Tal abordagem é condizente com Boaraet al. [14] que produziu com sucesso placas cerâmicas utilizando uma composição mista de formadores de poros (60% PMMA e 40% grafite) para modificar a morfologia dos poros obtidos.

Na segunda, pela fabricação ter sido feita intercalando fitas produzidas com pó de grafite e fitas produzidas com pó de amido, era de se esperar que a heterogeneidade das fitas produzidas separadamente fizesse com que a amostra como um todo apresentasse uma divergência microestrutural, o que de fato aconteceu, além da delaminação entre as camadas de material, apesar de em algumas áreas a microestrutura parecer aceitável (FIG.10).

4 CONCLUSÃO

A pesquisa evidenciou a dependência da microestrutura final das placas cerâmicas com a dos insumos utilizados, em particular com a dos materiais utilizados como formadores de poros. Ficaram evidentes também que os melhores resultados em termos de processamento da fita e microestrutura final da placa foram obtidos com o pó de grafite em relação ao seu concorrente. A composição mista de formadores de poros na suspensão cerâmica apresenta-se promissora no desenvolvimento de placas cerâmicas porosas, enquanto que a utilização de fitas diferentes para a produção de uma mesma amostra faz com que não se obtenha homogeneidade em toda sua extensão que é essencial.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio das agências brasileiras: CNPq, FAPERJ e CAPES para o desenvolvimento deste trabalho.

REFERÊNCIAS

- 1 Rahaman MN. Ceramic Processing and Sintering. 2nd Edition, Marcel Dekker, Inc. New York, 2003.
- 2 Hammel EC, Ighodaro OLR, Okoli OI. Processing and properties of advanced porous ceramics: Na application based review. *CeramicsInternational*, v.40(10), p. 15351-15370, 2014.
- 3 Kendall K. Influence of poder structure on processing and properties of advanced ceramics. *Powder Technology*, v.58 (3), p. 151-161, 1989.
- 4 Monteiro SN, Louro LHL, Gomes AV, Chagas CFM, Caldeira AB, Lima Jr EP. Howeffectiveis a convex Al₂O₃-Nb₂O₅ ceramicarmor?.*CeramicsInternational*, v.42(6), p.7844-7847, 2016.
- 5 Miranda PEV, Bustamante IAC, Cerveira M, Bustamante JC. *Pilhas a Combustível*, Fontes Renováveis de Energia no Brasil, Ed. Interciência, pp.425-483, 2003.
- 6 Amado RS, Malta LFB, Garrido FMS, Medeiros ME. *Pilhas a Combustível de Óxido Sólido: Materiais, Componentes e Configurações*, Química Nova, v.30, n.1, pp.189-197, 2007.
- 7 Minh NQ. Solid oxide fuel cell technology – features and applications, *Solid State Ionics*, v.174, pp. 271-277, 2004.
- 8 ChoudhuryA, Chandra H, Arora A. Application of solid oxide fuel cell technology for power generation – A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 20, pp. 430-442, 2013.
- 9 Mistler RE, Twiname ER. *Tape Casting*, The American Ceramic Society, 2000.
- 10 Venâncio SA. *Desenvolvimento de anodo funcional para a utilização direta de etanol em pilha a combustível de óxido sólido*. Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, Dezembro de 2011.
- 11 Reed JS. *Introduction to the Principles of Ceramic Processing*, New York, USA: John Wiley & Sons, 1995.

- 12 Sanson A, Pinasco P, Roncari E. Influence of pore formers on slurry composition and microstructure of tape cast supporting anodes for SOFCs, *Journal of the European Ceramic Society*, v.28, pp.1221-1226, 2008.
- 13 Sarikaya A, Dogan F. Effect of various pore formers on the microstructural development of tape-cast porous ceramics, *Ceramics International*, v.39, pp.403-413, 2013.
- 14 Boaro M, Vohns JM, Gorte RJ. *Synthesis of highly Porous Yttria-Stabilized Zirconia by Tape-casting Methods*, *Journal American Ceramic Society*, v.86, pp. 395-400, 2003..