

## ANÁLISE REOLÓGICA DE SUSPENSÕES CERÂMICAS CONCENTRADAS: ABORDAGEM VISCOELÁSTICA

<sup>1</sup>L. F. G. SETZ, <sup>1</sup>A. C. SILVA, <sup>1</sup>S. C. SANTOS, <sup>1</sup>S. R. H. MELLO-CASTANHO, <sup>2</sup>M. R. MORELLI.

<sup>1</sup>Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Av. Lineu Prestes, 2242, Cidade Universitária, São Paulo, SP 05508-900.

<sup>2</sup>Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de S. Carlos, Rodovia Washington Luís, km 235, S. Carlos, SP 13565-905.  
lfsetz@yahoo.com.br

### RESUMO

*O comportamento reológico de suspensões cerâmicas é bastante conhecido e estudado, por outro lado, quando as concentrações de sólidos são muito elevadas (>80 %m.), devido às dificuldades inerentes a preparação e medição, análises reológicas adequadas quase inexistem. A teoria indica que suspensões com elevados teores de sólidos, devido às forças interparticulares atuantes, podem apresentar comportamento viscoelástico, mas na prática essa avaliação não é tão simples. Um modo de se avaliar este comportamento é por meio de medidas oscilatórias e assim, estudou-se o comportamento reológico de suspensões com concentrações acima de 50 %vol. de sólidos adequadamente estabilizadas e coladas em moldes de gesso. Acima de 60 %vol., as suspensões mostraram alguma viscoelasticidade, atribuída às forças interparticulares, as quais podem fornecer subsídios importantes para processos de conformação como calandragem e extrusão na obtenção de produtos adequados.*

Palavras-chave: Processamento coloidal, reologia, viscoelasticidade, alumina.

### INTRODUÇÃO

O comportamento reológico de suspensões cerâmicas é amplamente estudado e, portanto, bem conhecido. As condições para os diversos processos de conformação utilizados, colagem em moldes porosos (*slip casting*), colagem de fitas (*tape casting*), *gel casting*, *dip coating*, etc. variam de acordo com as exigências, porém, todos baseiam-se em suspensões concentradas dispersas, geralmente inferiores a 80 %m. Elevadas concentrações de sólidos geralmente são necessárias para reduzir problemas durante a secagem e agilizar os processos de conformação [1], porém, quando a concentração de sólidos em suspensões estáveis é elevada a

valores além dos usuais (~80%*m.*), devido à proximidade das partículas envolvidas, forças interparticulares passam a interagir intensamente promovendo além de altíssimos valores de viscosidade alguma resposta elástica (viscoelasticidade).

A viscoelasticidade, que é considerada em processos como a injeção e a extrusão, pode ser determinada por meio de medidas reológicas oscilatórias e por meio de curvas de fluência e recuperação (*recovery-creep*) [3], porém, devido as dificuldades inerentes ao preparo e mensuração de suspensões cerâmicas acima de 80%*m.*, a viscoelasticidade, em suspensões cerâmicas, é praticamente desconhecida, e deste modo, buscou-se neste estudo, conhecer o comportamento viscoelástico de suspensões de alumina estáveis com alta concentração de sólidos.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Utilizou-se neste estudo  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calcinada (A1000, Almatis, EUA), com as seguintes características: D<sub>50</sub> 0,67  $\mu$ m, área de superfície específica de 8,2 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, densidade de 3,99 g m<sup>-3</sup> e 99,8% de pureza.

As suspensões de pós de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foram preparadas utilizando-se água deionizada com concentrações de sólidos de 75-87 % em massa (correspondendo a 42-63 % em volume) e ácido cítrico (P.A. Synth, Brasil) como dispersante, na concentração de 0,2%, de acordo com trabalhos existentes [4, 5]. As suspensões foram homogeneizadas, em moinho de bolas utilizando esferas de alumina como elementos de moagem, por 24 horas. A reologia foi avaliada utilizando-se um reômetro (Haake RS600, Thermo, Alemanha) operando nos modos de velocidade controlada (*Control Rate* - CR), tensão controlada (*Control Stress* - CS) e oscilatório (OSC). Utilizou-se dois sensores: um rotor duplo cone e uma placa estacionária, que é protegido com uma tampa-placa para minimizar problemas de evaporação; e um sensor placa-placa, utilizado nas medidas oscilatórias para determinação das propriedades viscoelásticas. Ambos correspondem a um sistema de medição do tipo *Searle*.

O comportamento reológico das suspensões foi determinado pelas curvas de fluxo executadas no modo de velocidade controlada (CR), elevando-se a velocidade de cisalhamento de 0 a 1000 s<sup>-1</sup> em 300 segundos, mantendo-se a 1000 s<sup>-1</sup> por 120 segundos e retornando a 0 s<sup>-1</sup> em 300 segundos. Nas suspensões acima 55%*vol.*, devido às altas resistências sob cisalhamento, a elevação da velocidade foi limitada,

porém os parâmetros foram avaliados proporcionalmente. As medidas de viscoelasticidade foram realizadas através de medidas oscilatórias, variando-se tensão (frequência constante) e frequência (tensão constante) e, através de medidas Fluência e Recuperação (*Recovery-Creep*) A temperatura foi mantida constante a 25°C durante todos os experimentos. Todos os parâmetros reológicos, como os valores de tixotropia e os ajustes dos modelos matemáticos adequados, foram extraídos a partir das curvas de fluxo das suspensões produzidas utilizando-se o *software* Haake RheoWin 3.61.0004.

As suspensões preparadas e ensaiadas foram conformadas na forma de pequenos discos cerâmicos com diâmetro de 1,5 cm, por colagem em molde de gesso [6]. As amostras conformadas foram secas por 48 horas em temperatura ambiente e posteriormente determinou-se a densidade em verde pelo método de intrusão de mercúrio (modelo Poresizer 9320, Micromeritics, EUA). As peças foram sinterizadas a 1600°C/1 h em forno elétrico (BF 51524C, LindbergBlue, EUA) e as densidades finais foram determinadas pelo método de imersão em água baseado no princípio de Arquimedes. Os resultados são expressos em porcentagem relativa à densidade teórica ( $D_t$ ) da  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3,99 g cm<sup>-3</sup>).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

As curvas de fluxo das suspensões de alumina com diversas concentrações de sólidos são apresentadas na Fig. 1. Observa-se que, além do esperado aumento na resistência ao fluxo em suspensões mais concentradas, há uma mudança no comportamento das suspensões de fluidificante para espessante com o aumento na concentração de sólidos das suspensões. Essa transição, à medida que a concentração de sólidos aumenta, é deslocada a velocidades de cisalhamento cada vez menores. Essa mudança de comportamento é semelhante à transição observada em suspensões concentradas de caulim [7], e é atribuída ao tamanho das partículas (0,67  $\mu$ m) [2] e ainda que não seja plenamente compreendida pode ser explicada por fenômenos superficiais e condições experimentais [8].

O modelo de Cross foi utilizado neste estudo, pois pode prever convenientemente a forma geral das curvas de fluxo, introduzindo os valores de viscosidade limite extrapolados a velocidade zero ( $\eta_0$ ) e à velocidade infinita ( $\eta_\infty$ ) fornecendo informações importantes e precisas do comportamento nas condições de

altas e muito baixas velocidades de cisalhamento, próximas as condições de repouso [2].

As análises reológicas para todas as suspensões estudadas são apresentadas na Tab. I. Nesta tabela, observa-se um aumento em todos os parâmetros com o aumento na concentração de sólidos, conforme esperado.

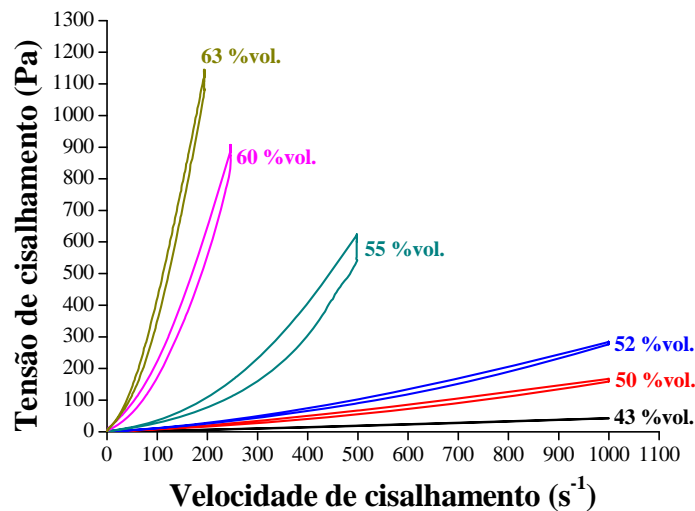


Figura 1. Curvas de fluxo obtidas no modo de velocidade controlada (CR) de suspensões de alumina com diversas concentrações de sólidos.

Os valores de tixotropia negativos (anti-tixotropia) podem ser explicados pela tendência ao espessamento frente ao fluxo (dilatância) das suspensões [2, 9]. Os valores de viscosidade dinâmica de  $10 \text{ s}^{-1}$  são considerados devido a que, geralmente, este é o valor alcançado na conformação por colagem em moldes porosos (*slip casting*).

Tabela I - Propriedades reológicas de suspensões de alumina com diversas concentrações de sólidos.

Sólidos (%vol.)	Sólidos (%m.)	Parâmetros modelo Cross		Tixotropia ( $\text{Pa s}^{-1}$ )	Viscosidade a $10 \text{ s}^{-1}$ (mPa.s)	Ponto de Fluxo (log-log - Pa)	Transição Fluidificante-Espessante ( $\text{s}^{-1}$ )
		Viscosidade a $0 \text{ s}^{-1}$ (mPa.s)	Viscosidade Limite (mPa.s)				
43	75	54,8	26,3	-889,5	48,5	-	80,3
50	80	17010,0	65,7	-8761,0	103,4	-	70,2
52	81	28550,0	106,5	-8742,0	150,1	-	60,3
55	83	49570,0	280,6	-20460,0	383,9	-	55,4
60	85	4841,0	1698,0	-24320,0	2183,0	0,2	32,7
63	87	11060,0	2302,0	-77590,0	2667,0	0,5	17,9

A medida que a concentração de sólidos aumentou, observou-se um comportamento anômalo às suspensões cerâmicas, o fenômeno observado foi a

viscoelasticidade e pôde ser observado nas concentrações superiores a 60 %vol. Na Fig. 2, a seguir, são apresentadas as curvas  $G'$  e  $G''$  para suspensões com 60 e 63% em volume de sólidos. As medidas  $G'$  e  $G''$  referem-se ao módulo de armazenamento (comportamento elástico) e módulo de perda (comportamento viscoso), respectivamente. As duas componentes estão presentes em suspensões com alta concentração de sólidos [2], mas a componentes  $G'$  somente se faz presente, no caso das suspensões cerâmicas, quando há intensa interação interparticular. Nesta figura, observa-se que a mudança de comportamento, ou seja, quando há o cruzamento das duas linhas (*crossover*) ocorre a baixos valores de tensão, sendo ainda menor quanto menor for a concentração de sólidos. Observando as curvas para 60% vol. é possível notar que, após 0,9 Pa há o predomínio da componente viscosa ( $G''$ ) e portanto há maior tendência ao fluxo. Quando essa tensão alcança ~2,0 Pa, a componente elástica desaparece, ou seja, às interações entre partículas não atuam mais no sentido de recuperar a estrutura inicial, comportando-se então como um fluido puramente viscoso. Na curva de 63%vol., por outro lado, devido à alta interação entre partículas a componente elástica ( $G'$ ) predomina até ~2,5 Pa e continua existindo até ~48,0 Pa.

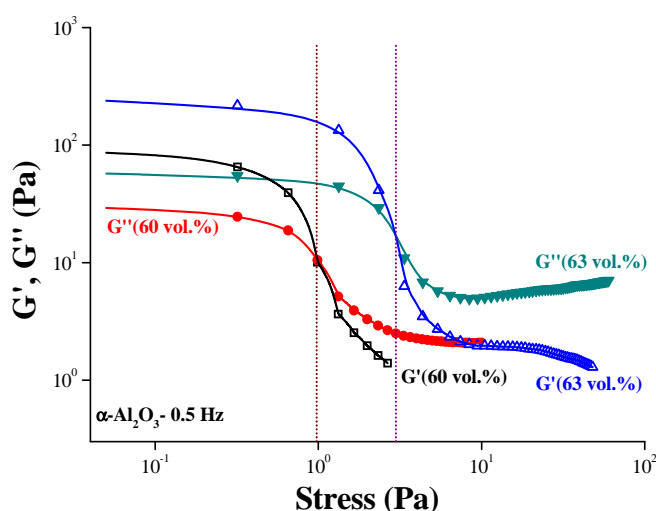


Figura 2. Medidas oscilatórias variando em função da freqüência para suspensões concentradas.

O comportamento descrito na Fig. 2 é melhor visualizado nas Figs. 3, 4 e 5, nas curvas de Fluência e Recuperação (*Creep-Recovery*) para suspensões com 60 e 63%vol. Observa-se que nas curvas realizadas com esforços onde há a variável elástica, ou seja, abaixo de 2,0 Pa, há recuperação da estrutura após cessado o

esforço, ainda que parcial. A recuperação, como esperado, é maior quanto menor o esforço, e maior quanto maior a concentração de sólidos, mostrando um comportamento viscoelástico.

Na Fig. 3 são apresentadas as curvas fluência e recuperação das suspensões contendo 60 e 63% em volume de sólidos. Os esforços concentram-se na região com predomínio da componente elástica ( $G'$ ). Observa-se que quanto maior a concentração de sólidos, menor é a deformação alcançada. Isso significa que as forças interparticulares atuam intensamente. Quanto maior a quantidade de sólidos, maior a interação entre as partículas e portanto as respostas são mais fortes, ou seja, fluidos mais viscosos. Quanto maior a força aplicada, maior também é a deformação.

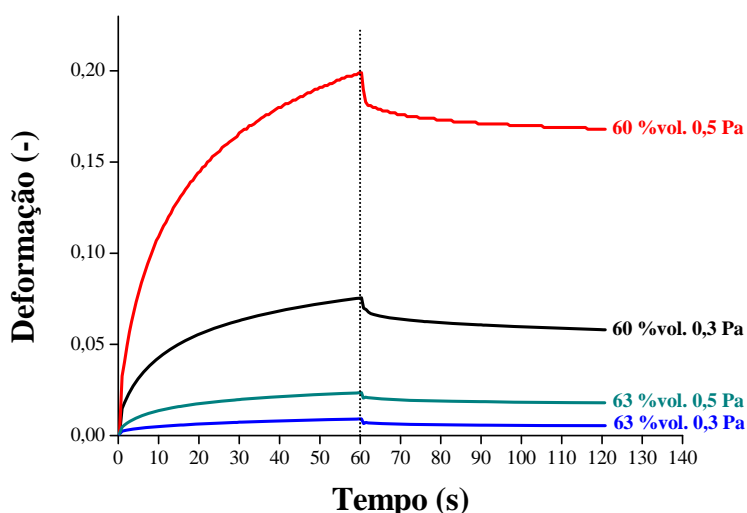


Figura 3. Curvas de fluência e recuperação sob esforços na região de predomínio elástico.

Na Fig. 4 as curvas referentes às regiões onde há o *crossover* (1,0 Pa) e o término da componente elástica (2,0 Pa), na suspensão com 60%vol. observa-se que a recuperação ainda ocorre quando há mudança no domínio de comportamento (*crossover*), mas quando atinge 2,0 Pa, a suspensão passa a ter comportamento puramente viscoso. Por outro lado, na suspensão contendo 63% em volume, quando submetida ao mesmo esforço (2,0 Pa) há recuperação parcial da estrutura (Fig. 5).

As recuperações das suspensões com 60 e 63 %vol. em cada situação ensaída, são apresentadas na Tab. II. Como esperado, à medida que a tensão de deformação aumenta, há redução na recuperação, levando a mudança de comportamento viscoelástico para puramente viscoso.

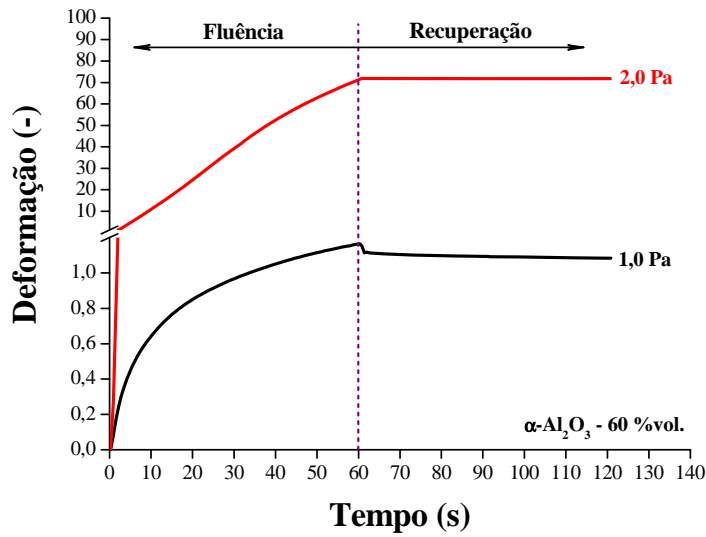


Figura 4. Análises de fluência e recuperação para suspensões com 60%vol.

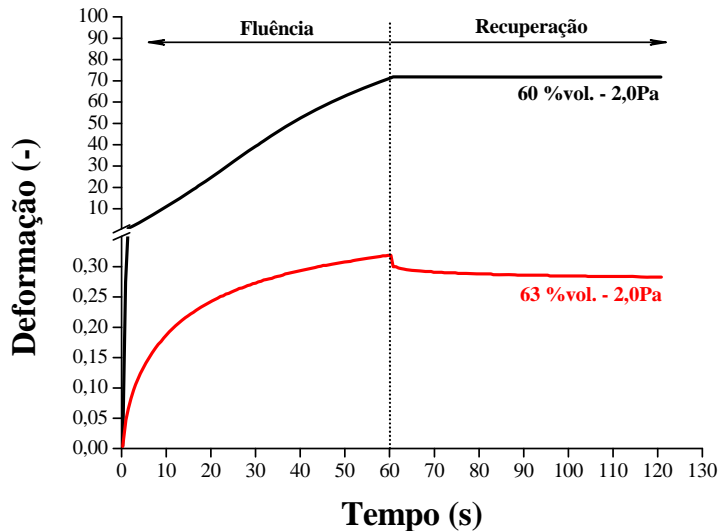


Figura 5. Análises de fluência e recuperação para suspensões com 60 e 63 %vol.

As densidades relativas a verde de todas as peças coladas em moldes de gesso apresentaram valor em torno de 70 % $D_t$ , ou seja, independente da concentração de sólidos da suspensão, foi possível obter-se produtos semelhantes. A diferença nos conteúdos de sólidos influencia diretamente a velocidade de conformação e os processos de secagem então, busca-se sempre um meio termo, uma rápida conformação, porém suficiente para possibilitar um adequado controle dimensional do produto. Os valores de densidade relativa após sinterização (1600°C/1 h), conforme esperado em função dos bons valores alcançados de densidades a verde, foram elevados sendo refletidos em produtos íntegros, densos

e homogêneos. Os valores das densidades a verde e sinterizadas, de todas as condições estudadas são apresentados na Tab. III.

Tabela II. Valores de recuperação após ensaio de fluência para suspensões concentradas submetidas a diferentes esforços.

<b>Esforço</b>	<b>60 % vol. – Recuperação (%)</b>	<b>63 % vol. – Recuperação (%)</b>
0,3 Pa	23,20	40,77
0,5 Pa	15,71	34,15
0,8 Pa	11,84	30,36
1,0 Pa	7,08	27,55
2,0 Pa	-	11,34
3,0 Pa	-	6,47

Tabela III - Densidades das peças coladas em molde de gesso a partir de suspensões de alumina com diferentes conteúdos sólidos e sinterizadas a 1600°C/1 h.

<b>Concentração de sólidos (%m,)</b>	<b>Concentração de sólidos (%vol,)</b>	<b>Densidade a verde (%D<sub>t</sub>)</b>	<b>Densidade sinterizada (%D<sub>t</sub>)</b>
75	43	70,0 ± 0,6	98,9 ± 0,1
80	50	70,1 ± 4,2	99,0 ± 0,1
81	52	70,4 ± 0,7	99,2 ± 0,2
83	55	70,4 ± 1,8	98,8 ± 0,2
85	59	70,4 ± 3,8	98,7 ± 0,2

## CONCLUSÕES

As suspensões com alta concentração de alumina apresentam uma transição de comportamento fluidificante a espessante, que é atribuída a morfologia e ao tamanho das partículas (0,67µm),

Suspensões cerâmicas concentradas, acima de 85 % em massa, quando submetidas a pequenos esforços, apresentam viscoelasticidade, comprovadas por medidas reológicas oscilatórias e de fluência e recuperação, provenientes das interações interparticulares.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP pela bolsa de Pós-Doutorado de Luiz Fernando Grespan Setz, à CAPES pela bolsa de doutorado de Silas Cardoso dos Santos e ao CNPq.



## REFERÊNCIAS

- [1] RIBEIRO, M. J; FERREIRA, J. M; LABRINCHA, J. A. Plastic behaviour of different ceramic pastes processed by extrusion. *Ceramics International*, v. 31, p. 515-519, 2005.
- [2] MORENO, R. *Reología de Suspensiones Cerámicas*, 1ª ed. Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 2005.
- [3] BARNES, H. A. *A Handbook of Elementary Rheology*. Aberystwyth: University of Wales, 2000.
- [4] HIDBER, P. C. T; GRAULE, J; GAUCKLER, L. J. Citric Acid - A Dispersant for Aqueous Alumina Suspensions. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 79, p. 1857-1867, 1996.
- [5] SETZ, L. F. G; KOSHIMIZU, L; MELLO-CASTANHO, S. R. H; MORELLI, M. R. Rheological Analysis of Ceramics Suspensions with High Solids Loading. *Materials Science Forum*, v. 727-728, p. 646-651, 2012.
- [6] CARVAJAL, A; MORENO, R. Estudio de algunas propiedades de los moldes de escayola para el colaje de materiales no arcillosos. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, v. 27, p. 11-15, 1988.
- [7] FERRARI, B; MORENO, R; LANGE, F. F. Comportamiento coloidal de un caolín deshidratado. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, v. 39, p. 229-235, 2000.
- [8] BOERSMA, W. H; LAVEN, J; STEIN, H. N. Shear thickening (dilatancy) in concentrated dispersions. *AIChE Journal*, v. 36, p. 321-332, 1990.
- [9] SETZ, L. F. G; MELLO-CASTANHO, S. R. H. *Processamento Coloidal de Cromito de Lantânio*. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (tese). São Paulo: Universidade de São Paulo, 2009.

## CERAMICS SUSPENSIONS WITH HIGH SOLIDS CONTENT: A VISCOELASTIC APPROACH

### ABSTRACT

*The flow properties of high solids concentration suspensions are extensively studied and known, however, the rheological behavior for ceramics suspensions with very high solids loading, up to 60 vol.%, due the preparation and measurement difficulty the behavior is poorly known. The theory shows than ceramics suspensions with very high solids loading, presents viscoelastic properties attributed to interparticles forces active. The oscillatory rheological measurements can provide this knowledge when discretion used. Thus, rheological behavior of alumina suspensions with high solids loading (> 50 vol.%), adequately stabilized and the characterization of slip casting shaped samples are analyzed. High solids loading suspensions, up to 50 vol.%, presents adequate flow and suspensions with solid content since 60 vol.% present viscoelastic properties attributed to interparticles forces active. The rheological parameters can provide subsidies to obtain after shaping process, such as extrusion and calendering, suitable products for the desired application.*

*Key-words: Colloidal processing, rheology, viscoelasticity, alumina*