

Relatório Final

Título do projeto de pesquisa: Preparação de fitas cerâmicas de alumina utilizando o processo de colagem de fitas.
Bolsista: Fernanda Pinto dos Santos.
Orientador(a): Rosa Maria da Rocha
Período a que se refere o relatório: Agosto de 2013 a Julho de 2014

Resumo

A técnica de colagem de fita é utilizada para obtenção de placas cerâmicas planas e de espessura reduzida, a partir de uma suspensão composta por pós cerâmicos, solventes, defloculante, ligante e plastificante. Características dos pós, como área específica e distribuição do tamanho de partículas, afetam a formulação das suspensões. O presente trabalho objetivou estudar o processo de colagem de fitas cerâmicas a partir de suspensões aquosas feitas por um processo otimizado, utilizando moinho planetário e entender a influencia das características do pós nas suspensões. Dois pós de aluminas, com diferentes distribuições de tamanhos de partículas foram utilizadas em diferentes formulações para avaliar o efeito nas fitas a verde e sinterizada. Para que as fitas apresentem boas propriedades finais a suspensão deve apresentar estabilidade de partículas e certas condições de acordo com os materiais utilizados. Para entender e atingir a estabilização da suspensão foi feito um estudo do potencial zeta para as aluminas puras e com 0,5 % e 1 % de defloculante. A suspensão preparada com a alumina micrométrica necessitou de uma menor concentração de sólidos, menor concentração de defloculante em relação a suspensão com alumina sub-micrométrica para obtenção de fitas com boas características. Este projeto de Iniciação Científica está inserido em uma das metas do projeto “Finep MAEAR (Materiais Especiais de Alta Resistência)”, o qual utilizará peças cerâmicas planas de espessura reduzida em testes para um novo tipo de compósito para proteção balística.

1. Introdução

Colagem de fita (*tape casting*) é uma técnica que permite a obtenção de placas cerâmicas de baixa espessura e com grande área superficial [1]. As placas obtidas neste processo podem ser aplicadas na indústria eletroeletrônica e em eletrodos de célula combustível, por exemplo.

A colagem de fita pode ser dividida em duas etapas básicas: o preparo de uma suspensão e a colagem desta em sobre uma superfície fixa ou móvel [2]. A suspensão cerâmica é definida como uma mistura de um pó cerâmico e um líquido, aquoso ou não, com a adição de aditivos, orgânicos ou inorgânicos [2,3].

Em geral as suspensões para colagem de fita são feitas com solvente orgânico, porém a volatilidade e a toxicidade dos solventes orgânicos são prejudiciais ao meio ambiente e à saúde, além de serem de difícil reciclagem. Por isso o desenvolvimento de um sistema usando água como solvente é desejável, pois as suspensões aquosas têm a vantagem de não ser inflamável nem tóxico e mais viável economicamente [4].

Para bons resultados é necessário que o pó esteja bem disperso e a suspensão apresente boa estabilidade, o que proporcionará fita com maior densidade a verde e microestrutura homogênea, devido a um bom empacotamento [5]. Isso é obtido com a adição de defloculante [6]. Um defloculante bastante utilizado para dispersão de alumina é o Dolapix CE 64 (Zschimmer & Schwarz), que é um dispersante polieletrólito a base de ácido carbônico [7]. O tamanho das partículas primárias também influencia a estabilidade de suspensões, quanto menores as partículas mais elas tenderão a interagir entre si, diminuindo a estabilidade. A estabilidade da suspensão está relacionada com as forças de atração entre as partículas e isso pode ser avaliado pelo estudo do potencial zeta relacionado à alteração de pH na solução. O potencial zeta é uma medida da magnitude da repulsão ou da atração eletrostática ou das cargas entre partículas [9].

Este trabalho tem os seguintes objetivos: (i) a otimização do processo de obtenção de fitas de alumina por suspensão aquosa, utilizando moinho planetário para obtenção da suspensão; (ii) e o estudo do efeito da distribuição do tamanho de partículas de alumina na obtenção de fitas por *tape casting*.

2. Material e métodos

Foram utilizados os pós comerciais de Al_2O_3 CT-3000 SG-Almatis- e APC 3017 da Alcoa-Brasil. O solvente utilizado foi H_2O deionizada. O defloculante foi o Dolapix CE 64 (Zschimmer & Schwarz) que é um polieletrólito a base de ácido carbônico. O ligante utilizado foi à base de emulsão de látex acrílico Mowilith DM 765 (Clariant) que consiste em pequenas partículas de polímero dispersas em água, sendo o sólido correspondente a 50% em peso. Os pós de Al_2O_3 e a emulsão de látex (Mowilith) foram analisados para a determinação

da distribuição do tamanho de partícula pelas técnicas de espalhamento de luz dinâmica (equipamento: NanoPlus-Particulate Systems) e difração de laser (Malvern 2000).

2.1 Preparação de fitas de alumina em base aquosa

Os pós foram secos a 110 °C por cerca de 1h. Depois de seco, foram adicionados ao defloculante e à água deionizada, previamente misturados. Foram testadas as adições de 0,5 e 1,0 % em massa de dolapix em relação a Al_2O_3 na suspensão inicial. Esta mistura foi transferida para um pote de polietileno com esferas de alumina e colocado em moinho girapotes por 24 h para obtenção de uma mistura homogênea. A modificação do processo se deu nesta etapa de mistura com a utilização de moinho planetário. O pote foi colocado no moinho girapotes por apenas 1 h e depois colocado no moinho planetário por mais 30 min, reduzindo assim o tempo de mistura. O ligante foi adicionado a esta suspensão e misturado em agitador magnético por 20 min. Na Tabela 1 estão representadas as formulações testadas para o estudo do efeito do tamanho de partícula. Os códigos CT correspondem a alumina CT-3000 e os APC a alumina APC-3017.

Tabela I- Formulações das fitas de Al_2O_3 CT-3000 e APC3017.

códigos		% Al_2O_3 etapa 1	% aglomerante etapa 2	% sólidos na suspensão	
				% massa	% vol.
CT80/7	APC80/7	80,0	7,0	76,98	50,10
CT83/7	APC83/7	83,0	7,0	79,57	53,90

Com a mistura homogênea foi feita deaeração com bomba mecânica para retirar as bolhas de ar formadas durante a mistura do ligante. A suspensão final foi levada para a confecção da fita em um equipamento para Colagem de Fita (TTC-1200 Table Top Tape Caster). A colagem foi feita sobre um filme (mylar recoberto com silicone) com velocidade de 40 cm/min. Após a colagem a fita foi seca a temperatura ambiente e cortada com estilete em quadrados de 2,5 x 2,5 cm. As placas foram calcinadas em forno tipo mufla (EDG3 P-S) para a queima dos orgânicos. Para determinar o programa de aquecimento foi realizada análise termogravimétrica (TG-Perkin Elmer) na composição CT83/7. As placas sem orgânicos foram sinterizadas em um forno elétrico de resistência de kanthal (Nabertherm) a 1550 °C/1h com taxa de aquecimento de 10°C/min.

2.2 Caracterização das fitas e potencial zeta

A densidade das placas a verde foram determinadas pelo método geométrico e a densidade das placas sinterizadas foi determinada pelo método hidrostática pelo princípio de Arquimedes. Foi medida a microdureza de placas sinterizadas da alumina CT-3000 com maior densificação. Foram avaliadas a microdureza das duas faces da placa e da região interna. Foi utilizado o equipamento Digital Microhardness Tester FM-Future-Tech com a carga aplicada de 10 N. Foi utilizado microscópio eletrônico de varredura (MEV) para observação das superfícies inferior e superior das placas a verde e sinterizada.

O estudo do potencial zeta com variação do pH foi feito para os pós de Al_2O_3 dispersos em água deionizada, sem defloculante e com 0,5 % e 1,0 % de defloculante (Dolapix). O estudo do potencial zeta permite entender quais as características da suspensão oferecem melhor estabilidade e dispersão das partículas evitando defeitos como aglomerados e trincas, o equipamento utilizado para os testes foi o Nano Plus zeta/nano particle analyzer (Particulate Systems).

3. Resultados

Foram feitas duas fitas com a alumina CT-3000, utilizando moinho planetário, que apresentaram boa flexibilidade, soltaram facilmente do filme e ficaram sem grandes defeitos como trincas. Porém apresentaram defeitos provenientes da formação de bolhas de ar que tiveram origem durante processo de preparo da suspensão. As placas obtiveram elevada densificação, acima de 94 % da densidade teórica. Dessa maneira, a modificação no processo, utilizando o moinho de alta energia para agilizar o processo, não influenciou na densificação final das fitas. No entanto, problemas como formação elevada de bolhas, provavelmente pela maior energia de agitação durante a mistura no moinho planetário, deve ser solucionado. Os resultados referentes a este estudo estão apresentados no relatório parcial.

Na Figura 1 estão apresentadas dois gráficos que correspondem à distribuição de tamanho de partículas determinadas na escala micrométrica (Fig.1a) e escala nanométrica (Fig 1b). Na Fig. 1a pode-se observar a redução do tamanho de partículas da APC-3017 após moagem, passando o diâmetro médio de ~ 77 μm para 2 μm . Pode-se observar a diferença de distribuição de tamanho de partículas das aluminas, com a APC-3017 em escala micrométrica e a CT-3000 em escala nanométrica. A emulsão de látex acrílico apresenta distribuição nanométrica, o que está de acordo com o fabricante.

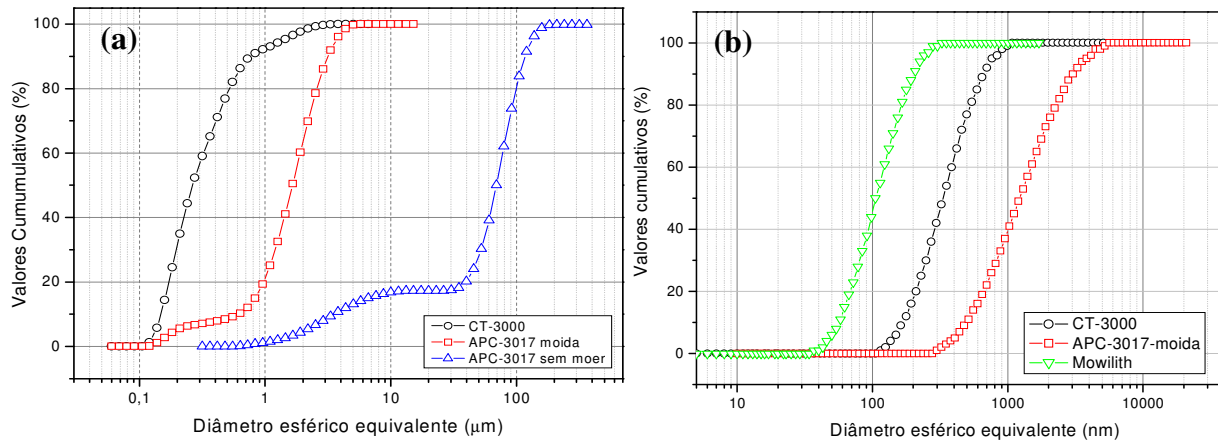


Figura 1 – Distribuição de tamanho de partículas dos pós de Al_2O_3 e do Mowilith: (a) equipamento Malvern-2000; (b) equipamento Nano-plus.

Na Fig. 2 estão representadas as variações de Potencial Zeta com o pH e das aluminas sem dolapix e com adições de 0,5 e 1,0 %. A Fig. 2a corresponde as curvas da CT-3000 e a Fig. 2b da APC-3017. Com estas curvas, pode se avaliar o efeito do Dolapix na superfície das aluminas e o que se espera da interação Alumina-Dolapix-Mowilith com a mudança de pH na suspensão. Preparando suspensões próximas do pH 8, observa-se o potencial da CT-3000 variando de -30 a -45 mV para adições de 0,5 e 1,0 de dolapix respectivamente. A APC-3017 valores de potencial em modulo maiores, variando de -40 a -50 mV.

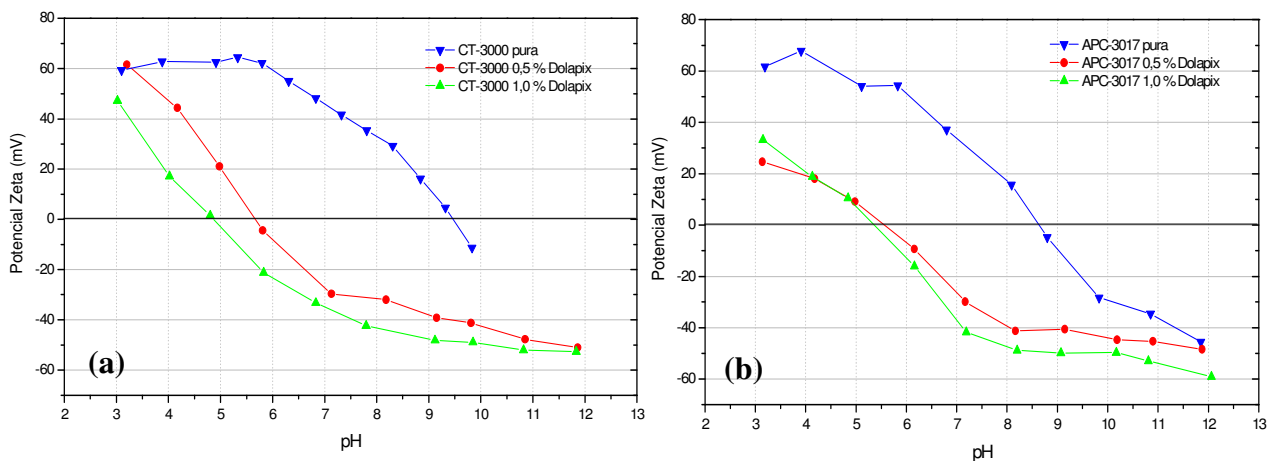


Figura 2 – Variação de Potencial Zeta com pH para as amostras de Al_2O_3 pura e com 0,5 e 1,0 % de Dolapix : (a) CT-3000 e (b) APC -3017.

As fitas produzidas com melhores resultados finais de flexibilidade, sem rachaduras e floculação na suspensão foram produzidas com as seguintes composições:

CT-3000: a concentração de 83 % de sólidos e adição de 7% de ligante. A adição de 0,5 % de dolapix gerou uma suspensão floculada, apresentando uma fita com muitos defeitos. No

entanto a adição de 1,0 % de dispersante proporcionou uma fita homogênea e sem rachaduras.

APC-3017: Para a alumina micrométrica foi necessária uma concentração inicial de sólidos de 80% em massa e 7% de ligante. A adição de 1,0% de ligante levou a uma fita sem defeitos, porém muito aderida ao substrato plástico, dificultando a remoção da fita. Já com 0,5 % de ligante a fita apresentou fácil destacamento do substrato (Fig. 4).

Na Fig. 3 são apresentadas micrografias de MEV das superfícies das placas das duas aluminas a verde e sinterizada. Pode-se observar a diferença no tamanho de partícula das aluminas nas fitas a verde e o tamanho de grãos após a sinterização. Na fita a verde da APC - 3017 observa-se mais facilmente a presença do ligante, indicando que a concentração de 7% ainda possa ser alta para esta alumina. Ambas as aluminas apresentam microestrutura homogênea após sinterização, sem crescimento anormal dos grãos. No entanto a microestrutura da APC-3017 apresenta mais aberta com maior presença de porosidade.

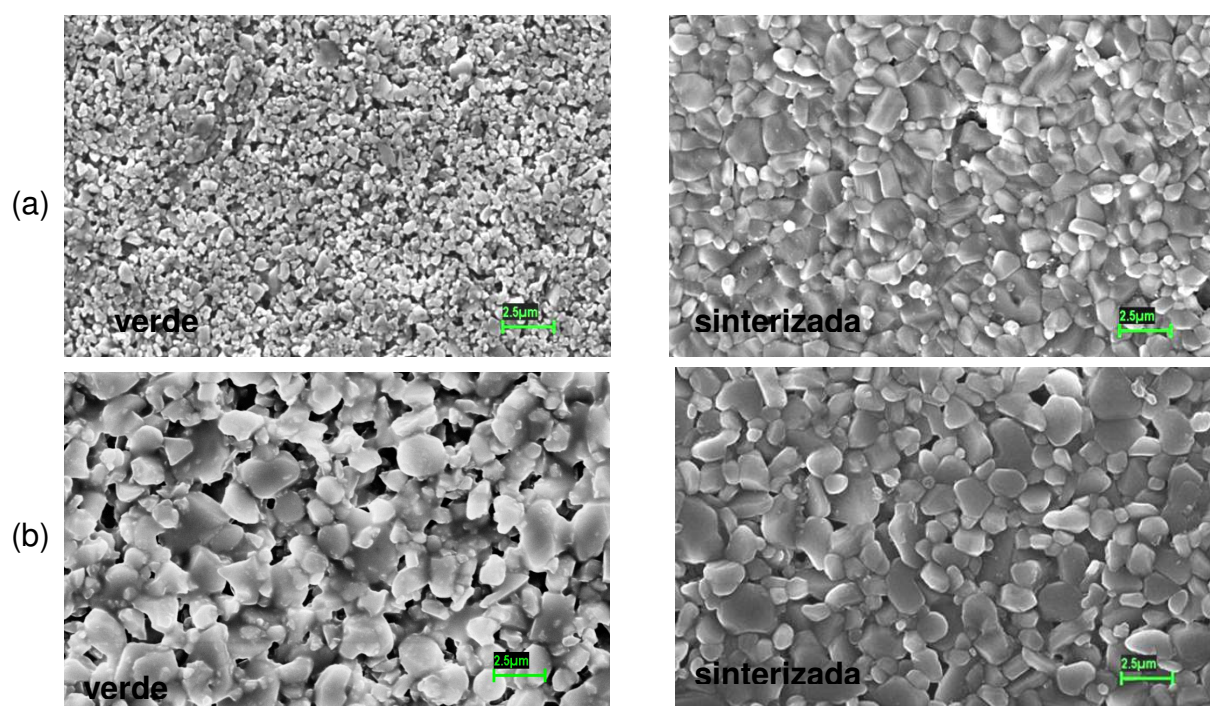


Figura 3 – Micrografias das placas a verde e sinterizada: (a) CT83/7, (b) APC80/7.

Na Tabela IV são apresentados os valores de densidade a verde e sinterizada para as duas aluminas. A densidade a verde das fitas com 80% ficou abaixo das fitas com 83 % de sólidos, indicando um menor empacotamento.

Tabela IV- Resultados de densidade a verde e densidade hidrostática das fitas obtidas com a CT -3000 e APC- 3017.

<i>Fita</i>		<i>Densidade a Verde</i>		<i>Densidade Hidrostática 1550 °C/1h</i>	
		<i>g/cm³</i>	<i>% DT</i>	<i>g/cm³</i>	<i>% DT</i>
CT-3000	80-7	2,27 ± 0,01	57,2	3,73 ± 0,03	94,0
	83-7	2,32 ± 0,02	58,4	3,74 ± 0,05	94,2
APC-3017	80-7	2,30 ± 0,02	57,7	3,09 ± 0,05	77,7
	83-7	2,35 ± 0,02	59,0	3,23 ± 0,02	81,3

No entanto, para a alumina CT-3000 esta diferença de empacotamento não teve efeito na densificação final da placa. Ao passo que para a APC-3017 o menor empacotamento levou a uma menor densificação final. A densidade da APC-3017 sinterizada ficou bem inferior a CT-3000, que pode ser justificada pelo maior tamanho de partícula e pela baixa reatividade. A microdureza da placa sinterizada com a alumina CT-3000 foi de $17,1 \pm 0,5$ GPa, indicando uma dureza elevada, compatível com amostras de Al_2O_3 obtidas por outros processos de conformação

4. Conclusões

A otimização do processo de obtenção da suspensão usando moinho planetário foi desenvolvida com sucesso, sem causar perdas nas propriedades finais da fita, mantendo a densificação (~94% DT). Foi necessária a adição de dispersante na concentração de 1,0 % em relação a Al_2O_3 CT-3000 para garantir que a fita não trincasse durante a secagem, e 0,5 % para a APC-3017 para que a fita não ficasse aderida ao substrato plástico do processo. A fita com a CT-3000 apresentou densificação de 94,2 % da DT, ao passo que a APC-3017 apresentou apenas 81,3 %.

Referências

- [1] HORTZA, D. “ARTIGO REVISÃO: Colagem de Folhas Cerâmicas”; Cerâmica, v. 43 p. 283-284, 1997.
- [2] DIAS, T.; SOUZA, D. P. F., “Placas cerâmicas obtidas por colagem de fita”; Revista Matéria, v. 13, n. 3, p. 448-461, 2008.
- [3] DINGER, D. R., “Rheology for ceramists”, Kearney: Morris Publishing, 2002.

- [4] YUPING, Z.; DONGLIANG, J.; GREIL, P., “Tape casting of aqueous Al_2O_3 slurries”; Eur. Ceram. Soc., p. 1691 – 1698, 2000.
- [5] PANDOLFELLI, V. C.; OLIVEIRA, I. R.; STUDART, A. R.; PILEGGI, R. G. “Dispersão e Empacotamento de Partículas”, 2001.
- [6] GOMES, C. M. Dissertação de mestrado: “Avaliação do comportamento reológico de suspensões cerâmicas triaxiais utilizando abordagem do delineamento de misturas”. Florianópolis, 2004.
- [7] RAO, S. P.; TRIPATHY, S. S.; RAICHUR, A. M., “Dispersion studies of sub-micron zirconia using Dolapix CE 64” , p. 553 - 558, 2007.
- [8] ZHANG, N.; LIANG, B.; CUI, X.; KAN, H.; LIU, H., “Effect of Polyacrylic Acid Addition on Rheology of $\text{SiC-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2(3\text{Y})$ Mixed Suspensions” Int. J. Appl. Ceram. Technol., p. 502 - 508, 2013.
- [9] MALVERN <<http://www.malvern.com/br/products/measurement-type/zeta-potential/>>
- [10] Rahaman, M. N., “Ceramic Processing”: Boca Raton, FL.: Taylor and Francis, 2007.

Trabalho apresentado no 58º Congresso Brasileiro de Cerâmica (58 °CBC):

Santos, F. P.; Gambin, E.; Rocha, R. M. Influência do Tamanho de Partícula no Processo de Colagem de Fitas de Alumina. 58 ° Congresso Brasileiro de Cerâmica, maio de 2014, Bento Gonçalves-RS.