

Relatório Final

Título do projeto de pesquisa: Preparação de Fitas de Vitrocerâmica Utilizando o Processo de Colagem de Fitas
Bolsista: Mariane Silva da Silveira
Orientadora: Rosa Maria da Rocha
Período a que se refere o relatório: Agosto de 2014 a Julho de 2015

Resumo

Tape casting ou colagem de fitas é uma técnica utilizada para obtenção de placas cerâmicas planas e de espessura reduzida a partir da formulação de uma suspensão constituída por pós cerâmicos, solvente, dispersante, ligante e plastificante. Diversos materiais cerâmicos têm sido desenvolvidos por esta técnica, dentre eles se destacam as vitrocerâmicas. Os materiais vitrocerâmicos são sólidos policristalinos contendo uma fase vítrea residual e obtidos por meio da fusão, solidificação e cristalização controlada de vidros com composições especialmente preparadas para este objetivo. Neste trabalho, estudou-se a obtenção de placas de vitrocerâmica formadas a partir do vidro base do sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Li}_2\text{O}$ com a adição de ZrO_2 como agente nucleante e do B_2O_3 como redutor da viscosidade, utilizando a técnica de *tape casting*. Para o processamento do pó de vidro, as matérias primas precursoras foram misturadas e fundidas a 1650°C . O vidro resultante foi vertido em água, triturado e moído. Foram preparadas três formulações de suspensão aquosa de vidro para a colagem das fitas e três tratamentos térmicos para sinterização/cristalização das placas de vitrocerâmica. O tamanho médio de partícula do pó de vidro foi $3,8\ \mu\text{m}$ e o ponto isoelétrico ficou no pH 1,67 e 1,56 para o vidro puro e com 1% de dispersante, respectivamente. As fitas a verde apresentaram boa flexibilidade, resistência ao manuseio e sem trincas. A densidade das placas a verde ficou em torno de $1,55\ \text{g/cm}^3$ e as sinterizadas ficaram acima de $2,00\ \text{g/cm}^3$. A retração linear total das placas foi de 7% e a porosidade aparente foi superior a 3%. A fase cristalina predominante obtida por difração de raios X foi β -espodumênio ($\text{Li}_{0,6}\text{Al}_{0,6}\text{Si}_{2,4}\text{O}_6$), seguida da ZrO_2 tetragonal e ZrSiO_4 .

1.Introdução

Vitrocerâmicos são materiais policristalinos contendo fase vítrea residual e obtidos por meio de um processo controlado de devitrificação de vidros com composição especialmente

preparada para este fim. A vitrocerâmica é produzida em duas etapas: a primeira é obtenção do vidro base e a segunda é a sinterização e cristalização do vidro [1]. A vitrocerâmica apresenta boa resistência química e baixo coeficiente de expansão térmica devido aos finos grãos da sua microestrutura [1,2]. Sua utilidade é ampla e vem sendo muito aplicada no campo da tecnologia de proteção como blindagem balística, devido à baixa densidade e alta resistência ao impacto, além da utilização nas áreas de medicina, eletrônica, mecânica, proteção química, entre outros [1].

Colagem de fitas é uma técnica que permite a obtenção de placas cerâmicas de espessura reduzida, planas e com grande área superficial. O processo consiste em uma suspensão de um sólido (pó) em um solvente e ligante com a adição de um dispersante e plastificante. Quando a água atua como solvente, é garantido ao processo menor custo e toxicidade, mantendo boas propriedades da fita [3]. Essa técnica pode se inserir em diversas aplicações, como capacitores, eletrólitos sólidos e em sensores. É possível combinar essa técnica com vitrocerâmica a partir de uma suspensão aquosa de pó de vidro, obtendo uma fita que ao ser submetida a tratamentos térmicos provocará sinterização/cristalização do vidro [4,5].

O presente trabalho tem como objetivo a obtenção de placas de vitrocerâmica pela técnica de *tape casting* a partir da produção do vidro pertencente ao sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Li}_2\text{O}$ com adição de ZrO_2 como nucleante e do B_2O_3 para reduzir a viscosidade do sistema. Este possui alta resistência mecânica, com dureza Vickers em torno de 7 GPa [6,7]. 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 e finas em testes para um novo tipo de compósito para proteção balística.

2. Material e métodos

2.1- Obtenção do pó de vidro

Para a obtenção do pó de vidro foram utilizadas as matérias primas listadas na Tabela 1. Esta formulação foi determinada em função de trabalhos anteriores [6,7]. Os fornecedores das matérias primas são: Quartzo-Minasolo; $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CT300}$ Almatiss; $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-PA}$ Dinâmica Química Contemp.; $\text{H}_3\text{BO}_3\text{-PA}$ Ultra; $\text{ZrSiO}_4\text{-Minasolo}$; $\text{MgO-Buschle \& Lepper}$.

Tabela 1- Formulação com as concentrações das matérias primas utilizadas para a obtenção do vidro.

Matéria Prima	Óxidos	% Massa
Quartzo (SiO₂)	SiO ₂	64,74
Alumina (Al₂O₃)	Al ₂ O ₃	17,92
Oxido de Magnésio (MgO)	MgO	4,14
Carbonato de Lítio (Li₂CO₃)	Li ₂ O	4,60
Zirconita (ZrSiO₄)	ZrO ₂	4,00
Ácido Bórico (H₃BO₃)	B ₂ O ₃	4,60

As matérias primas foram pesadas e misturadas em um moinho de porcelana com esferas de alumina durante 1h. O material misturado foi recolhido e compactado em pastilhas utilizando-se uma prensa uniaxial para que uma quantidade maior de material fosse fundida. As pastilhas compactadas mais o pó da mistura foram colocados em um cadinho de mulita zirconia, resistentes o choque térmico, para fusão do pó. Este cadinho foi confeccionado no laboratório utilizando o processo de colagem de barbotina.

A fusão foi realizada em forno elétrico do tipo elevador com resistência de super kantal (marca:Nabertherm) a temperatura de 1650 °C por 1 h. Após este período o forno foi aberto e o conteúdo do cadinho foi vertido em um recipiente com água, provocando um choque térmico e consequentemente a solidificação rápida do vidro, chamado de frita.

O vidro formado adquiriu alta resistência mecânica devido às tensões internas durante o resfriamento. Primeiramente, o vidro foi triturado manualmente, com um socador metálico para redução da frita em alguns mm. Em seguida, este material foi moído a seco em um moinho planetário de alta energia em recipiente de polietileno de ultra alta massa molar e esferas de zircônia (ZrO₂) por 2 h. A relação de bolas material foi de 10:1. O material moído foi peneirado em uma malha de 60 mesh com abertura de 250 µm e o material retido na peneira foi submetido a nova moagem. O pó de vidro foi analisado com as seguintes técnicas: distribuição do tamanho de partícula pela técnica de difração de laser (Mastersize 2000-Malvern); microscopia eletrônica de varredura (MEV-Zeiss:LEO 435i) para observação do tamanho e morfologia das partículas; estudo do potencial zeta com variação do pH para o pó

de vidro disperso em água deionizada, puro e com 1,0 % de defloculante (Nano Plus zeta/nano particle analyzer (Particulate Systems)). O estudo do potencial zeta permite entender quais as características da suspensão oferecem melhor estabilidade e dispersão das partículas. O pH foi ajustado com soluções ácidas e básicas de HNO₃ e KOH, respectivamente.

2.2- Processamento das fitas pela técnica de *Tape Casting*

Para o processamento da suspensão de vidro foram utilizados os seguintes materiais: pó de vidro; água deionizada como solvente; ligante à base de emulsão de látex acrílico Mowilith DM 765 (Clariant), que consiste em pequenas partículas de polímero dispersas em águas, sendo o sólido correspondente a 50% em peso; dispersante Dolapix CE 64 (Zschimmer & Schwarz) que é um polieletrólito a base de ácido carbônico e como solvente água deionizada. Foram realizadas 3 fitas, variando a composição de acordo com a Tabela 2.

Tabela 2- Formulação das suspensões de vitrocerâmica.

Material	Fita 1 (%) (10% ligante *)	Fita 2 (%) (10% ligante*)	Fita 3 (%) (7 % ligante*)
Vidro	64,46	66,55	69,32
H₂O	28,45	26,13	25,14
Ligante	6,45	6,65	4,85
Defloculante**	0,64	0,67	0,69

* em relação a massa de pó de vidro; ** 1,0 % em massa em relação ao pó de vidro.

As suspensões foram preparadas em duas etapas. A primeira consistiu na dispersão das partículas de vidro moído em água deionizada e defloculante. A concentração de sólidos nesta etapa foi de 74,5 e 77,4 % para as Fita 1 e Fita 2 e 3, respectivamente. A mistura dos componentes foi realizada em moinho de bolas com esferas de alumina por aproximadamente 6 h. Na segunda etapa, foi adicionado o Mowilith, que foi adicionado nas concentrações de 10% em massa em relação ao pó nas Fitas 1 e 2 e 7 % na Fita 3. O ligante foi homogeneizado em agitador magnético, intercalando com o ultrassom por um período de 30 min.

A suspensão foi vertida sobre filme de Politereftalato de Etileno (PET) invertido, passando pelo suporte no qual foi fixada uma distância de 900 µm até a superfície. A secagem foi realizada à temperatura ambiente por 24 h. Após a secagem, as fitas foram destacadas do

filme e cortadas em placas quadradas de 2,5 x 2,5 cm. Foi determinada a densidade a verde das placas, medindo a espessura com micrometro digital com precisão de 0,02 mm e a largura e comprimento com paquímetro com precisão de 0,05 mm. As amostras foram pesadas em balança analítica digital de quatro casas.

As placas foram calcinadas um forno tipo mufla (EDG3 P-S) para a queima dos orgânicos. Para determinar o programa de aquecimento foi realizada análise termogravimétrica (TG-Perkin Elmer). Foi utilizado o seguinte programa: 300 °C/2h com taxa de 1°C/min; 700 °C/1h com taxa de 2 °C/min. O processo de sinterização/cristalização das placas de vitrocerâmica foi realizado em três tratamentos diferentes no mesmo forno: 950 °C/30min, 950 °C/4h e 1000 °C/1h, todos com taxa de aquecimento de 10 °C/min.

A densidade e a porosidade aparente das placas sinterizadas foram determinadas pelo método hidrostática pelo princípio de Arquimedes. Foi utilizado microscópio eletrônico de varredura (MEV) para observação da superfície de fratura das placas tratadas termicamente. Para identificação das fases cristalinas formadas durante a sinterização/cristalização foi utilizado difratômetro de raios X (DRX- Panalytical Expert MPD Pro).

3. Resultados

3.1 Caracterização do pó

Na Fig. 1 é apresentada micrografia de MEV do pó de vidro moído e a curva de distribuição do tamanho de partícula. Na Fig.1(a) são observadas na partículas de tamanho bem reduzido, menores que 1 μm , e partículas facetadas maiores com tamanho superior a 10 μm .

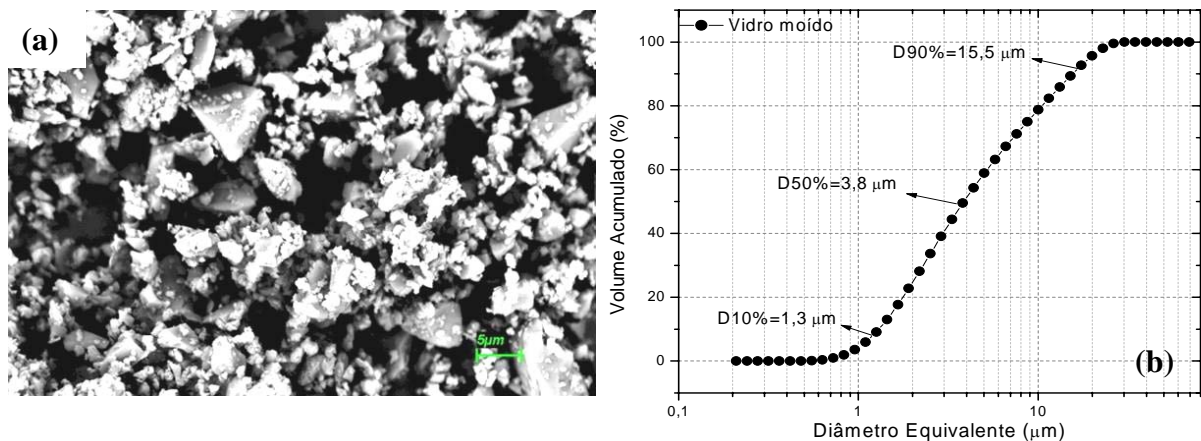
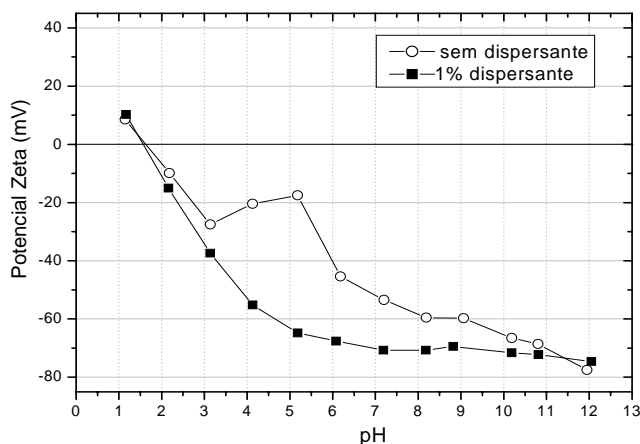


Fig. 1- MEV do pó de vidro (a). distribuição do tamanho de partícula do vidro moído (b).

A curva de distribuição do pó (Fig.1b) apresenta diâmetro equivalente a 50% da curva ($D_{50\%}$) de 3,8 μm . Esta curva está de acordo com os tamanhos de partículas observados na micrografia de MEV (Fig. 1a), com partículas de $D_{90\%}$ de 15,5 μm e $D_{10\%}$ de 1,3 μm .

A Fig. 2 mostra a variação do Potencial Zeta em função do pH do pó de vidro puro e com a adição de 1% de defloculante. A partir das curvas, pode se avaliar o efeito do Dolapix adsorvido na superfície do pó de vidro e o que se espera da interação Vidro-Dolapix-Mowilith com a mudança de pH na suspensão. A adição de dispersante aumentou em módulo o potencial zeta em uma extensa faixa de pH, ficando em torno de -70 mV. Quanto maior o potencial zeta maior é são as forças repulsivas entre as partículas e mais estável é a suspensão. O ponto isoelétrico (pH para o potencial zeta=0) para o vidro puro foi de 1,67 e com 1% de Dolapix foi de 1,56.



Material	Ponto isoelétrico (pH)
Vidro Puro	1,67
Vidro -1 % Dolapix	1,56

Fig. 2- Potencial Zeta versus pH para as amostras de pó de vidro puro e com 1,0% de Dolapix.

3.2 Colagem da fita de vitrocerâmica

As fitas apresentaram boa flexibilidade, poucas bolhas, sem trincas visíveis a olho nu e pouca retração durante a secagem (Fig.3a). Entretanto, as fitas com 7% (Fita 3) de ligante apresentaram maior aderência ao filme em relação às fitas com 10%, resultando em uma superfície inferior mais rugosa. As placas sinterizadas apresentaram em torno de 7% de retração em relação às placas a verde para todas as composições e tratamentos térmicos (Fig. 3b).

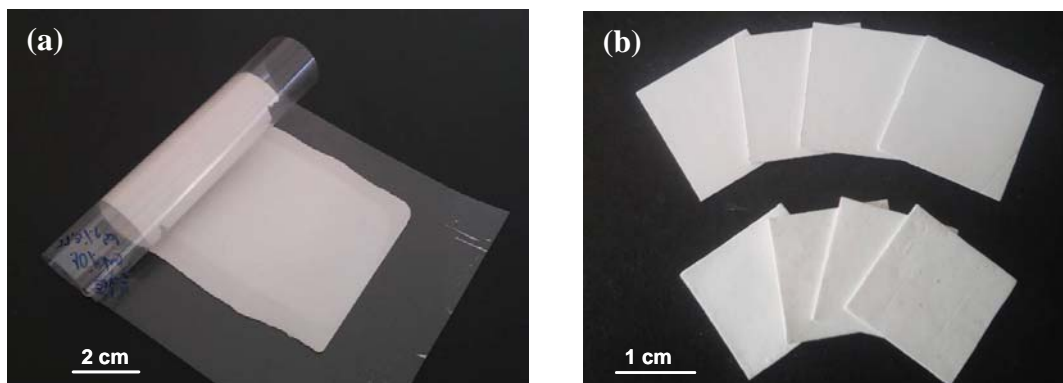


Fig. 3- Fita 2, enrolada no filme com boa flexibilidade (a) e placas cortadas e sinterizadas (b).

Na Fig. 4 são apresentadas as curvas de TG das Fita-2 e Fita-3, com 10 e 7 % de ligante, respectivamente. A perda de massa total ocorre abaixo de 600 °C e os valores de perda de massa total estão de acordo com as formulações. Foram identificados três pontos com taxa máxima de perda de massa a 250, 350 e 500 °C. Com estas informações, foi estabelecido o programa de aquecimento para a etapa de remoção de orgânicos das fitas.

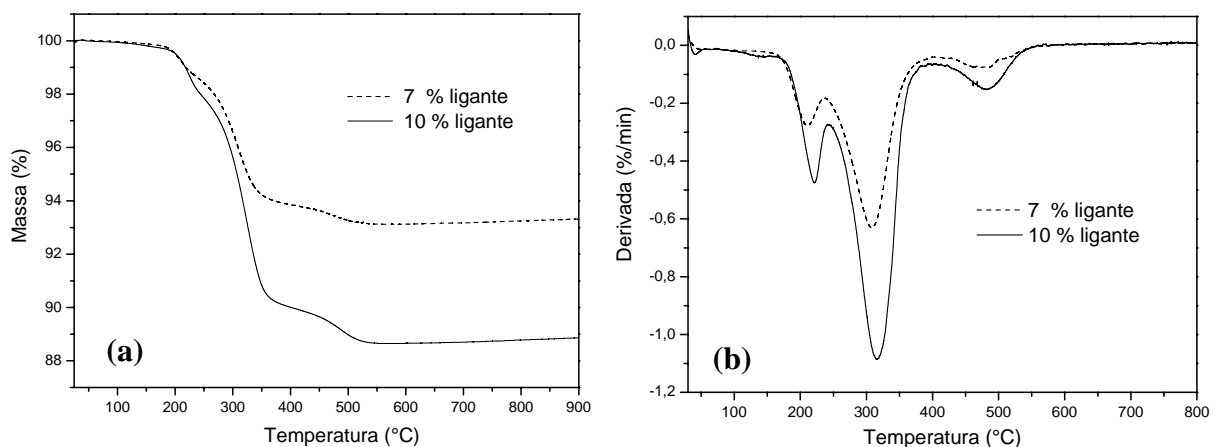


Figura 4- Curva de TG (a) e curva de derivada(b) das Fita-2 e Fita-3.

Na Tabela 3 são apresentadas as densidades geométrica a verde e as densidades hidrostática das placas sinterizadas. Não foram observadas diferenças significativas nas densidades a verde em função da composição das suspensões, ficando em torno de 1,55 g/cm³. A densificação das placas após tratamento térmico ficou em torno de 25 %. Do mesmo modo, não houve grande variação no valor das densidades em função da formulação dentro de um mesmo tratamento térmico. Entretanto, houve uma pequena diminuição na densificação com o aumento da temperatura de 950 °C para 1000 °C.

Tabela 3- Densidade das placas de vitrocerâmica obtidas com as três formulações.

Amostra	Densidade (g/cm ³)			
	à verde	950 °C/30min	950°C/4h	1000 °C/1h
Fita 1	1,56 ± 0,02	2,06 ± 0,01	2,13 ± 0,02	1,99 ± 0,02
Fita 2	1,58 ± 0,01	2,07 ± 0,02	2,15 ± 0,01	1,99 ± 0,02
Fita 3	1,54 ± 0,02	2,05 ± 0,01	2,10 ± 0,01	2,03 ± 0,02

Este efeito pode ter sido ocasionado pela formação de pequenas bolhas no estágio final da cristalização, causando um aumento no volume. A densidade da mesma composição de vitrocerâmica em trabalhos anteriores foi de 2,15 g/cm³ [6]. Houve leve aumento na densificação com o aumento no tempo de cristalização. As amostras tratadas a 950°C apresentaram porosidade aberta aparente em torno de 5 ± 1 % e amostras tratadas a 1000°C apresentaram cerca de 3 ± 1%.

Nas Fig. 5 são apresentadas as micrografias de MEV da face superior e inferior da Fita 2 tratada a 950 °C/4h. Na superfície superior tem se uma microestrutura homogênea de pequenos grãos rodeados por fase vítrea remanescente. Os grãos são arredondados, estão uniformemente distribuídos com tamanhos próximos de 5 µm (Fig.5a). A face inferior apresenta rugosidade superficial, que pode ter sido originada pela perda de material aderido ao filme no destacamento da fita a verde, com grãos similares aos da face superior.

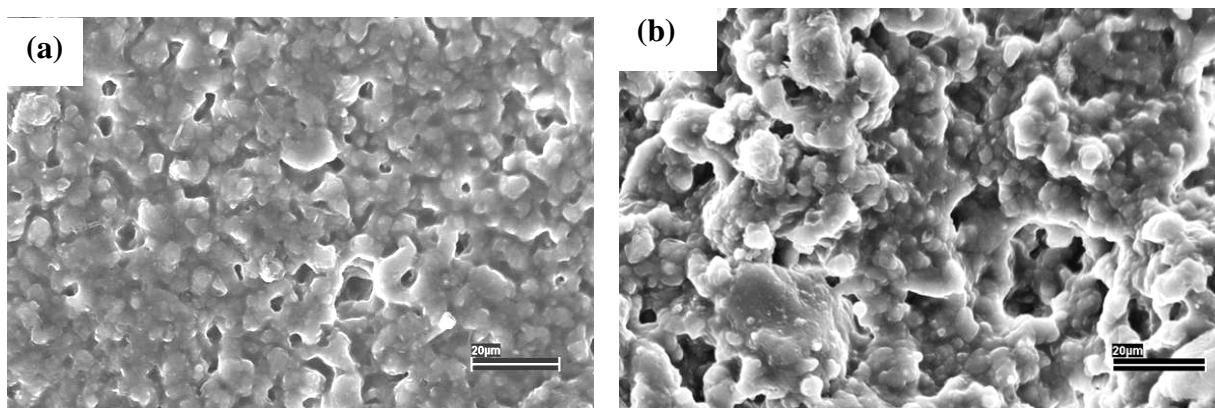


Fig. 5- MEV da superfície da placa da Fita 2 tratada a 950 °C/4h: (a) superior; (b) inferior.

Na Fig. 6 são apresentadas as micrografias da superfície de fratura da placa da Fita 2 após queima de orgânicos a 700 °C/1h e tratada termicamente a 950 °C/5h.

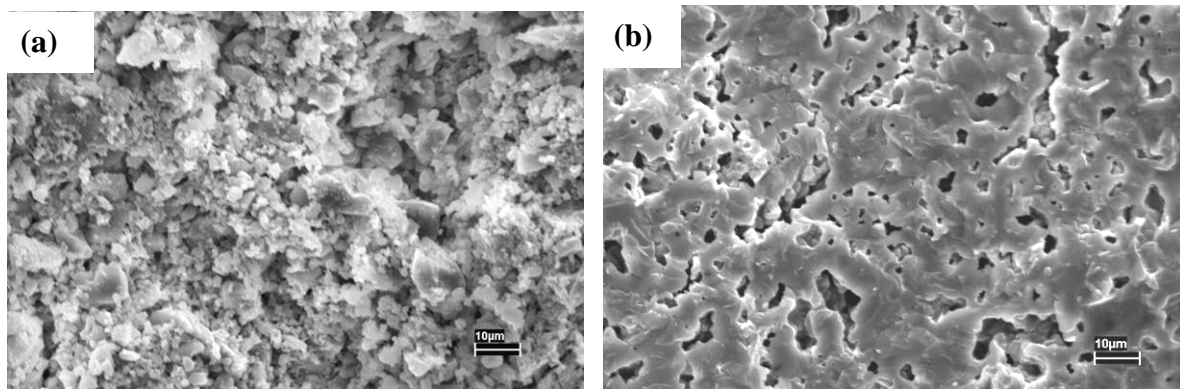


Fig. 6 - MEV da superfície de fratura das placas tratadas a: (a) 700 °/1h; (b) 950 °C/4h.

Após a queima de orgânicos, as partículas do pó estão ligadas entre si sem a presença de poros (Fig.6a). Nesta temperatura ainda não teve início o processo de sinterização por fluxo viscoso, que começa acima da temperatura de transição vítrea, que neste sistema está em torno de 760 °C [6]. Na Fig.6b, a microestrutura da placa tratada a 950 °C/4h é composta por grãos cristalinos, fase vítrea residual e elevada porosidade. Durante o tratamento térmico ocorre a sinterização das partículas por fluxo viscoso e a cristalização dos grãos, sendo dois fenômenos concorrentes. A porosidade pode ter sido gerada durante este processo.

Na Fig. 7 são apresentados os difratogramas do pó de vidro e após tratamentos térmicos. Para melhor visualização dos picos menores, os difratogramas estão apresentados com corte de 50% do pico da fase mais intensa. De acordo com a identificação dos picos cristalinos realizado pelo software High Score Plus, as fases cristalinas presentes são predominantemente o espodumênio-βss ($\text{Li}_{0,6}\text{Al}_{0,6}\text{Si}_{2,4}\text{O}_6$ arquivo JCPDS n° 21-0503), ZrO_2 e a ZrSiO_4 , sendo que esta última não foi identificada no tratamento realizado a 950°C/30min.

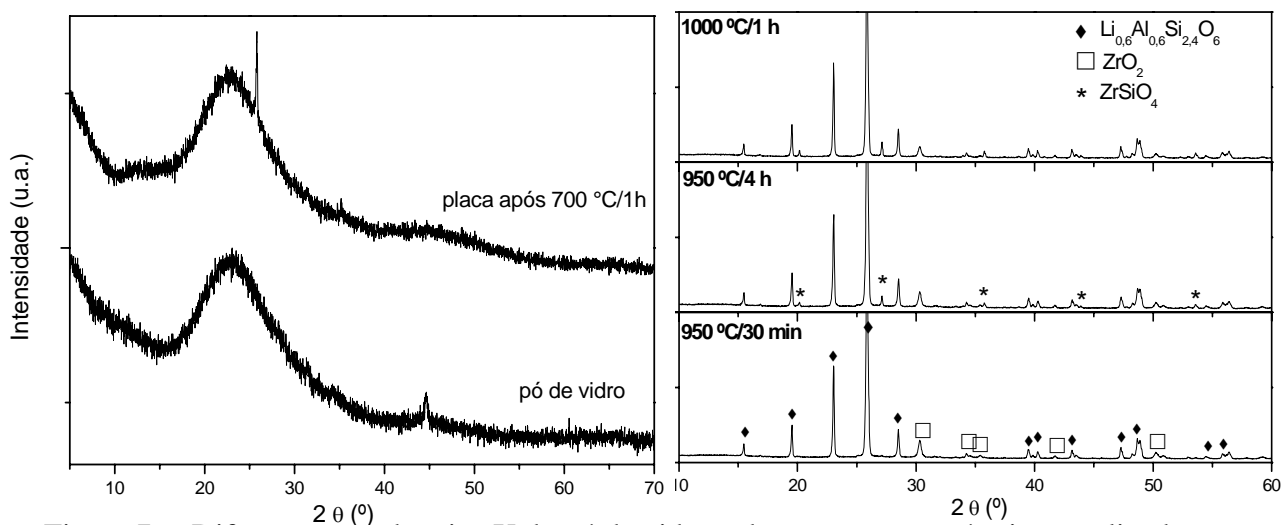


Figura 7 – Difratogramas de raios X do pó de vidro e dos tratamentos térmicos realizados.

4. Conclusões

Neste trabalho, a técnica de *tape casting* foi utilizada para produzir placas de espessura reduzida de vitrocerâmica a partir do pó de vidro no sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Li}_2\text{O}$ com a adição de ZrO_2 e do B_2O_3 . A obtenção do pó de vidro foi desenvolvida com sucesso uma vez que o pó apresentou tamanho de partícula de $3,8 \mu\text{m}$, utilizando apenas moagem a seco. As fitas a verde apresentaram boa flexibilidade, resistência, praticamente sem defeitos e bom destacamento do filme para formulações com 10% de ligante. A temperatura de 700°C foi suficiente para os componentes orgânicos entrarem em combustão sem causar danos às placas. A densidade a verde das placas ficou em torno de $1,55 \text{ g/cm}^3$ e densidade após tratamento térmico de $2,15 \text{ g/cm}^3$ para Fita 2 tratada a $950^\circ\text{C}/4\text{h}$. Foi observada elevada porosidade na microestrutura das placas fraturadas. A fase cristalina predominante foi a espodumênio- β ss ($\text{Li}_{0,6}\text{Al}_{0,6}\text{Si}_{2,4}\text{O}_6$), com formação de ZrO_2 e nas temperaturas de $950^\circ\text{C}/4\text{h}$ e $1000^\circ\text{C}/1\text{h}$ a fase ZrSiO_4 .

5. Divulgação dos Resultados

Trabalho apresentado no 59 ° Congresso Brasileiro de Cerâmica (59 °CBC):

Silveira, M. S.; Lopes, C. M. A.; Melo, F. C. L.; Rocha, R. M.: **Placas de Vitrocerâmica no Sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Li}_2\text{O}$ com adição de ZrO_2 e B_2O_3 Obtidas por Tape Casting Aquoso.** 59 ° Congresso Brasileiro de Cerâmica, maio de 2015, Barra dos Coqueiros-SE.

Referências

- [1] ZANOTTO, E. D. A bright future for glass-ceramics. **Am. Ceram. Soc. Bull.**, v. 89, n. 8, p.19-27, 2010.
- [2] MONTEDO, O. R. K.; FLORIANO, F. J.; OLIVEIRA, J. F.; BERNARDIN, A. M. Sintering behavior of LZSA glass-ceramics. **Mat. Res.**, v. 12, n. 2, p. 197-200, 2009.
- [3] HOTZA, D.; GREIL, P. Review: aqueous tape casting of ceramic powders. **Mat. Sci. Eng. A**, v. 202, n.1-2, p. 206-217, 1995.
- [4] MEI, S.; YANG, J.; XU, X.; QUARESMA, S.; AGATHOPOULOS, S.; FERREIRA, J.M.F. Aqueous tape casting processing of low dielectric constant cordierite-based glass ceramics selection of binder. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v.26, p.67-71, 2006.
- [5] GOMES, C. M.; RAMBO, R.C.; OLIVEIRA, A.P.N.; HOTZA, D.; GOUVÊA, D.; TRAVITZKY, N.; GREIL, P. Colloidal processing of glass-ceramics for laminated object manufacturing. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 92, n. 6, p. 1186-1191, 2009.
- [6] SOUZA FILHO, M. P. **Vitrocerâmicas de alta resistência mecânica obtidas a partir da cristalização do sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Li}_2\text{O}$ com a adição de ZrO_2 , e B_2O_3 .** 2013. 117 f. Tese- Universidade Estadual Paulista, UNESP/SP, Guaratinguetá, 2013.
- [7] SOUZA, M.P.F.; CAMPOS, E.; MOREIRA, J. P.; LOPES, C.M.A., MELO, F. C. L.; Properties of Glass Ceramics obtained from crystallization of the $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Li}_2\text{O}$ system with addition of ZrO_2 . **Mater. Sci. For.**, v. 798-799, p. 369-374, 2014.