

ESTUDO DA CONFORMAÇÃO DE REVESTIMENTOS CERÂMICOS POR PRENSAGEM E COLAGEM DE FITAS

Silva, A.L.^{(1)*}; Bernardin, A.M.⁽²⁾; Hotza, D.⁽¹⁾

⁽¹⁾ Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PGMAT),
Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC),
Departamento de Engenharia Química,
88040-900, Florianópolis, SC

⁽²⁾ Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM),
Universidade do Extremo Sul Catarinense (UNESC),
88806-000 Criciúma, SC.

*e-mail: andresilva.urussanga@gmail.com

RESUMO

Atualmente, revestimentos cerâmicos com pequena espessura são conformados por prensagem a seco, enquanto cerâmicas avançadas, especialmente substratos para circuitos eletrônicos usam a colagem de fitas para conformação. A conformação por prensagem a seco simultaneamente compacta e forma o pó ou material granular confinado num molde rígido ou flexível. Na colagem de fitas ou *tape casting*, a fita é formada através de uma barbotina que flui sobre um filme polimérico. Foram estudados nesse trabalho esses dois métodos de conformação em três temperaturas máximas de queima para um determinado revestimento cerâmico com 2 mm de espessura. Com a mesma formulação de massa e distribuição de tamanho de partículas foram avaliadas as propriedades técnicas, tais como retração linear de queima, perda ao fogo, resistência mecânica e absorção de água. Os resultados mostram diferenças significativas entre os dois processos de conformação, quando processados nas mesmas condições.

Palavras-chave: conformação, prensagem, tape casting, porcelanato.

INTRODUÇÃO

Processos de conformação tornam uma mistura, barbotina, ou materiais plásticos em uma forma definida. Existem muitos processos disponíveis para desempenhar esta função. Geralmente é desejável ter uma alta densidade a verde, pois isto restringe a retração de queima⁽¹⁾. Entre os processos de conformação de cerâmicas disponíveis, podemos citar prensagem a seco ou isostática, moldagem por injeção, extrusão, colagem de barbotina, laminação e colagem de fitas, também conhecida por *tape casting*⁽²⁾.

Os revestimentos cerâmicos em sua maioria são produzidos por prensagem a seco. As razões para essa preferência se encontram principalmente nas características técnicas que podem ser obtidas e no ciclo tecnológico relativamente simples, considerando a relação custo-benefício⁽³⁾.

O sistema de prensagem apresenta as seguintes vantagens⁽⁴⁾:

- Elevada resistência a verde e a seco ao produto conformado, devido às elevadas pressões específicas utilizadas;
- Alta produtividade, pois todas as etapas da prensagem podem ser automatizadas;
- Facilidade de secagem, pois utiliza pós com baixa umidade;
- Possibilidade de se obter produtos acabados com baixas variações dimensionais.

Atualmente, são utilizadas prensas hidráulicas, isto é, a pressão que chega aos punções é transmitida mediante um fluido pressurizado, normalmente óleo.

O processo de *tape casting* foi originalmente desenvolvido por Glenn N. Howatt como parte de um esforço para produzir materiais finos piezoelétricos durante a Segunda Guerra Mundial, em meados de 1940. Em meados de 1950, John L. Park Jr da American Lava registrou uma patente, descrevendo uma suspensão não-aquosa, baseada em um suporte de polímero em movimento, como o poliéster. Melhoramentos do processo básico descrito por Howatt e Park foram muitos, porém as etapas de processamento inicial delineadas por esses autores aplicam-se até hoje⁽⁵⁾.

Tape casting é uma técnica bem estabelecida para a fabricação em grande escala de substratos cerâmicos e estruturas de multicamadas. Uma barbotina

composta de pó cerâmico em um meio líquido, com adição de dispersantes, ligantes e plastificantes, é moldada sobre uma superfície estável ou em movimento. A barbotina é transmitida à superfície através de uma lâmina com regulagem de altura, denominada *doctor blade*, que também contribui na medida da espessura final do revestimento ⁽⁶⁾.

As principais aplicações atuais incluem capacitores de multicamadas (MLC: multilayered capacitors) de titanato de bário, substratos para circuitos eletrônicos e pacotes cerâmicos de multicamadas (MLCP: *multilayered ceramic packages*) de alumina, de nitreto de alumínio e de vitrocerâmica ⁽⁷⁾.

O processo inicia com a preparação de uma barbotina adequada. Suspensões não-aquosas são mais comumente usadas devido à maior facilidade de dispersão do pó e secagem da barbotina, mas por razões de saúde e meio ambiente é interessante um crescimento na colagem de fitas em sistema aquoso. Aditivos de processamento incluem um líquido/solvente, dispersante (defloculante), ligante, plastificante, e algumas vezes um surfactante ⁽⁸⁾.

Um equipamento de colagem de fitas é mostrado na Figura 1. A concentração de pó na barbotina deve ser alta e a viscosidade da barbotina de alimentação deve ser bem controlada ⁽⁸⁾.

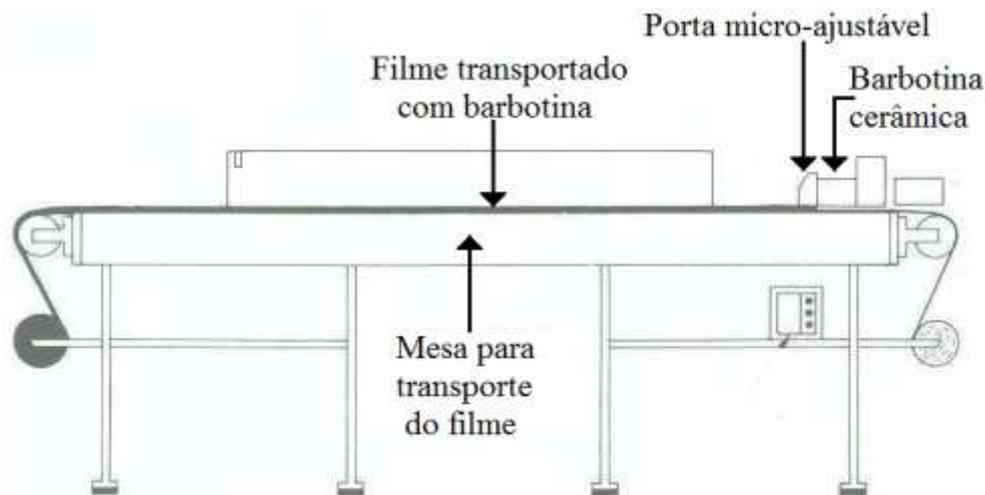


Figura 1. Equipamento de tape casting contínuo ⁽⁸⁾.

A barbotina deve ser pseudoplástica e ter uma viscosidade acima de 4.000 mPa·s durante a colagem. A temperatura tem um efeito significativo sobre a

viscosidade e a temperatura da barbotina deve ser controlada acima da máxima temperatura ambiente esperada ⁽⁸⁾.

O transportador da fita pode ser revestido com um tensoativo para facilitar a liberação da fita e estender o ciclo de reutilização. A espessura da fita varia diretamente com a altura da lâmina acima da transportadora, a velocidade de transporte, a retração de secagem e viscosidade da barbotina ⁽⁸⁾.

Este trabalho tem por objetivo principal comparar um determinado revestimento cerâmico produzido por prensagem e *tape casting*, partindo de uma mesma formulação estudou-se a retração linear de queima, perda ao fogo, resistência mecânica e absorção de água.

MATERIAIS E MÉTODOS

A barbotina dos revestimentos cerâmicos foi preparada em escala industrial por moagem a úmido seguido de atomização. A formulação de massa foi composta por três argilas, caulim e talco. A moagem das matérias primas foi realizada em moinho descontínuo de revestimento e bolas de alta alumina com volume interno de 11.400 litros. A barbotina apresentou 4,3% de partículas retidas em peneira #325. Silicato de sódio com densidade de 1,58 g/cm³, composto por 15% em massa de Na₂O e 32% de SiO₂ foi usado como dispersante.

Depois da moagem, a barbotina foi descarregada em um tanque subterrâneo com capacidade de 40 ton. Durante a descarga, foi utilizada peneira vibratória #60 para retirar partículas indesejáveis. Foi adicionado na barbotina 0,5% em massa de ligante (polietileno glicol, Tenacer, Zschimmer & Schwarz, 1,21 g/cm³, pH 7,2) e deixado em agitação no tanque por 24 h para completa homogeneização. Foram separados 100 kg de barbotina para ser utilizada no processo de *tape casting* e o restante foi atomizado em atomizador de lanças industrial com sistema contra corrente.

Conformação, secagem e queima das amostras foram realizadas em laboratório. Dois processos de conformação foram utilizados: prensagem a seco e *tape casting*. Em ambos os processos a espessura final do compacto foi de ~2 mm. A prensagem foi realizada em prensa hidráulica semi-automática (Gabbrielli Sesto Fiorentino) com 12,3 MPa de pressão. As amostras prensadas apresentaram após a secagem a mesma densidade aparente das amostras compactadas por *tape casting*.

O *doctor blade* do *tape caster* foi ajustado para definir a espessura final das fitas feitas pelo processo de colagem de fitas. Após a conformação por *tape casting*, as amostras foram secas em temperatura ambiente por 24 h e cortadas em dimensões de 30 x 100 mm, o que corresponde ao tamanho aproximado das amostras conformadas por prensagem a seco.

Devido a alta quantidade de água usada durante a conformação por *tape casting*, foi necessário usar aditivos para minimizar os impactos da retração de secagem, reduzindo a probabilidade de trincas no material. Foi utilizado 5% em massa do plastificante glicerol (Zschimmer & Schwarz).

Todas as propriedades estudadas em cada nível foram obtidas através da média aritmética de 20 corpos de prova. As amostras conformadas por prensagem foram secas em estufa a $110 \pm 10^\circ\text{C}$ por 24 h, enquanto as amostras conformadas por colagem de fitas foram secas em temperatura ambiente (25°C) por 6 dias, seguido da secagem em estufa por 24 h a $110 \pm 10^\circ\text{C}$.

A queima foi realizada em forno contínuo a rolos (Nassetti) com temperaturas máximas de queima de 1180, 1200 e 1220°C com taxa de aquecimento e resfriamento de $40^\circ\text{C}/\text{min}$.

A retração linear de queima foi determinada utilizando um paquímetro, e a perda ao fogo através do método de calcinação (em cada temperatura e ciclo de queima). A resistência mecânica e absorção de água foram medidas de acordo com a ISO 10545^(9,10).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram feitas medidas comparativas entre os métodos de conformação por prensagem e *tape casting*, considerando os seguintes parâmetros: retração linear de queima, perda ao fogo, resistência mecânica através da análise do módulo de ruptura e absorção de água. A formulação de massa, assim como distribuição de tamanho de partículas foram as mesmas nos dois processos de conformação.

Na retração linear de queima podem-se observar distintos comportamentos entre os métodos de conformação e temperatura máxima de queima (Figura 2). Os materiais queimados com temperatura máxima de 1180°C , a retração foi maior no *tape casting*. Em 1200°C não houve diferenças significativas entre os métodos e em 1220°C a retração foi maior nos materiais processados por prensagem a seco.

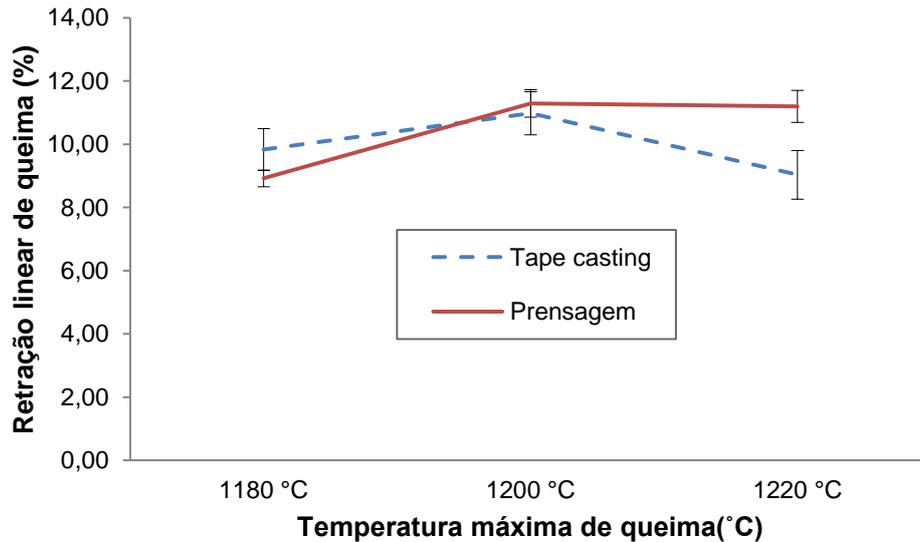


Figura 2. Retração linear de queima dos revestimentos conformados por prensagem a seco e *tape casting*.

A maior retração linear de queima em baixa temperatura (1180°C) nos materiais conformados por *tape casting* pode ser explicada pelo melhor empacotamento obtido devido a fácil movimentação das partículas durante a conformação. A homogeneidade dos corpos a verde conformados por *tape casting* ajuda na queima desses materiais. Em 1200°C, as retrações lineares de queima são equivalentes, não havendo diferenças significativas entre a prensagem a seco e *tape casting*.

Em 1220°C, a retração linear de queima nos revestimentos conformados por *tape casting* é menor devido à expansão dos revestimentos causados pela formação de bolhas durante a queima. De acordo com o processo de sinterização, quando a densidade dos revestimentos tende a ser nula, a fase líquida formada envolve praticamente todos os poros que restaram dentro do corpo, isolando-os do meio externo, aumentando a porosidade fechada do produto. Devido à alta tensão superficial do filme da fase líquida que envolve os poros, o gás fica preso dentro do compacto, impedido de sair. A partir desse momento, quando os pontos de interconexão entre os poros e o meio externo não existem mais, os dois mecanismos atuam diretamente em sentidos opostos ⁽¹¹⁾. O gás aprisionado no interior dos poros impede o processo do fluxo laminar da fase vítrea, e como este fluxo avança, a pressão do gás aprisionado dentro dos poros aumenta, devido à diminuição do volume dos poros, torna-se cada vez mais difícil a densificação. O aumento da temperatura contribui igualmente para o aumento da pressão interna

dos gases, ao mesmo tempo, reduzindo a tensão superficial da fase vítrea, até atingir um ponto em que a pressão interna dos gases aprisionados no interior dos poros exceda o valor de tensão da superfície da fase vítrea, fazendo com ocorra o aumento do volume dos poros, causando um fenômeno conhecido como inchamento ou de enchimento dos poros ⁽¹¹⁾.

Foi analisada também a perda ao fogo, que é a diferença em peso do revestimento cerâmico durante a queima do produto. Geralmente está associada com a decomposição de materiais orgânicos e carbonatos presentes nas matérias primas, evaporação da água de constituição dos minerais e de aditivos presentes na mistura. Uma alta perda ao fogo significa um maior volume de gases liberados durante a queima. Se os gases são totalmente liberados antes da formação da fase vítrea, defeitos como furos são evitados no produto final ⁽¹²⁾. É observada na Figura 3 uma maior perda ao fogo nos revestimentos conformados por *tape casting*. Este fato deve-se ao plastificante utilizado, glicerina, que tem ponto de ebulição de 290°C.

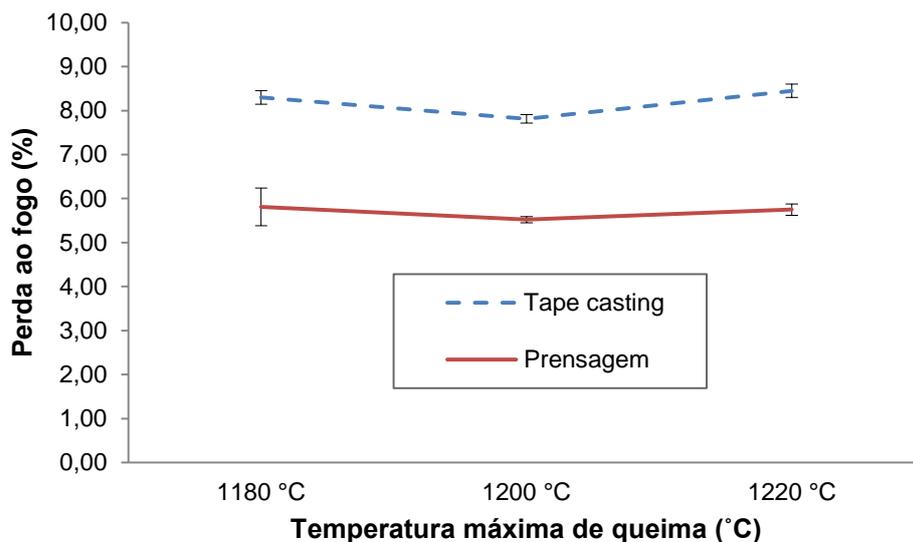


Figura 3. Perda ao fogo dos revestimentos conformados por prensagem a seco e *tape casting*.

A resistência mecânica medida através do módulo de ruptura apresentou maiores valores nos revestimentos conformados por *tape casting*. Em 1180°C os revestimentos conformados por *tape casting* apresentaram uma resistência mecânica 78% maior do que os conformados por prensagem. Na temperatura máxima de queima de 1200°C a diferença na resistência mecânica entre os dois processos foi de 86%. A Figura 4 mostra os resultados do módulo de ruptura dos revestimentos estudados.

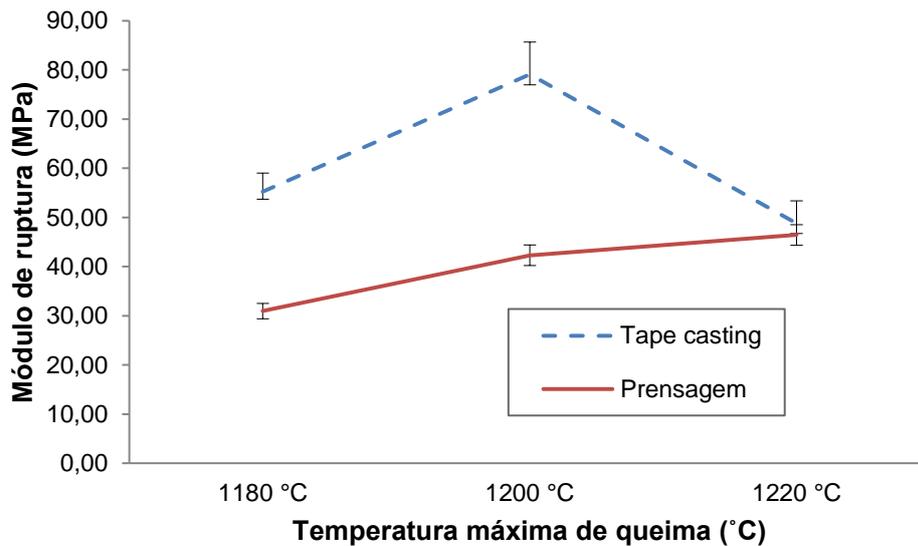


Figura 4. Resistência mecânica dos revestimentos conformados por prensagem a seco e *tape casting*.

Levando em consideração que as condições de processo, tais como, composição química, distribuição do tamanho de partículas, densidade aparente e temperatura máxima de queima foram as mesmas nos dois processos de conformação, observando também que a queima dos materiais foi feita de forma aleatória, pode-se concluir que a diferença na resistência mecânica foi devido ao processo de conformação. Estes resultados mostram que o *tape casting* é uma alternativa para produção de revestimentos cerâmicos, promovendo um aumento na resistência mecânica do compacto em relação à prensagem a seco.

A maior resistência mecânica nas amostras conformadas por *tape casting* é em função da maior uniformidade microestrutural, com menor quantidade de defeitos, tais como micro trincas. Essa homogeneidade é em função de um melhor rearranjo das partículas durante a conformação, já que o material é conformado no estado líquido.

As médias da absorção de água entre os dois processos de conformação e nas três temperaturas estudadas são mostradas na Figura 5. Comparando os dois processos, pode-se observar uma menor absorção de água nos produtos conformados por *tape casting* na temperatura de 1180°C. Assim, pode-se deduzir que no processo de conformação por *tape casting* é possível atingir estruturas com menor quantidade de poros abertos em temperaturas mais baixas do que pela prensagem, o que industrialmente poderia economizar combustível durante a

queima do material. Em 1200°C, a absorção de água entre os métodos teve menor diferença, 0,87% para *tape casting* e 1,35% para prensagem. Na temperatura de 1220°C, as absorções de água de ambos os processos são equivalentes, não possuindo diferenças significativas entre ambas. Porém, percebe-se que nos revestimentos conformados por *tape casting* a absorção de água nessa temperatura foi um pouquinho maior, isso significa que a temperatura de máxima densificação em revestimentos formados por *tape casting* ocorre em temperaturas menores, já que após a temperatura de máxima densificação, ocorre a sinterização devido ao aumento do tamanho dos poros fechados.

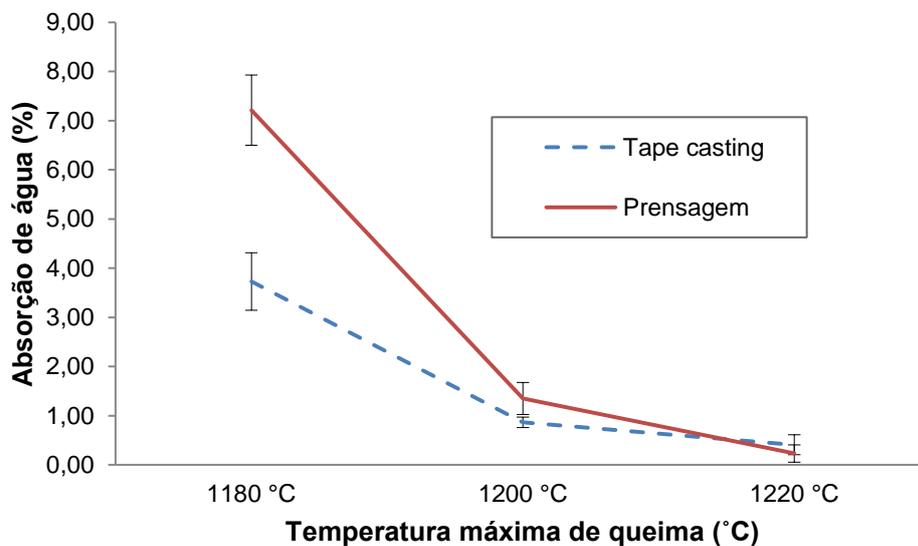


Figura 5. Absorção de água dos revestimentos conformados por *tape casting* e prensagem a seco.

CONCLUSÕES

O método de *tape casting* pode ser considerado uma alternativa para produção de revestimentos cerâmicos de baixa espessura. Os resultados mostram que no processo por colagem de fitas, as reações de sinterização ocorrem em temperaturas menores, quando comparado aos materiais compactados por prensagem a seco.

Para revestimentos cerâmicos processados sob as mesmas condições, os materiais conformados por *tape casting* e queimados a 1180°C apresentaram uma maior retração linear de queima, porém em 1220°C a retração é menor devido ao aumento do volume interno dos poros fechados. Considerando a resistência mecânica, a colagem de fitas apresenta valores maiores do que a prensagem. Por outro lado, a absorção de água é menor no processo por *tape casting*.

REFERÊNCIAS

- [1] KING, A.G. Ceramic technology and processing. Norwich, NY, p.134, 2002.
- [2] LEE, W.E.; Rainforth, W.M. Ceramic microstructures: property control by processing. London, Chapman & Hall, 1994.
- [3] GUERRIERI, G. et al. Raw Material Preparation and Forming of Ceramic Tiles. Acimac: Associazione Costruttori Italiani Macchine Attrezzature per Ceramica, p.361–362, 2004.
- [4] FONSECA, A.T. Tecnologia do Processamento cerâmico. Lisboa: Universidade Aberta, 2000.
- [5] TERPSTRA, R.A.; PEX, P.P.; VRIES, A.H. Ceramic Processing. 1.ed. Chapman & Hall. London, UK. 1995.
- [6] HOTZA, D.; GREIL, P. Review: Aqueous tape casting of ceramic powders. Materials Science and Engineering. v. 202, p. 206-217, 1995.
- [7] HOTZA, D. Artigo revisão: colagem de folhas cerâmicas. Cerâmica. v. 43, p. 157-164, 1997.
- [8] REED, J.S. Principles of ceramic processing. 2.ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1995.
- [9] ISO 10545-4: Ceramic Tiles – Part 4: Determination of modulus of rupture and breaking strength, , 2004.
- [10] ISO 10545-3: Ceramic Tiles – Part 3: Determination of water absorption, apparent porosity, apparent relative density and bulk density, 1995.

[11] LENGLER, H.C.M. Tese de doutorado – Controle da Porosidade em Fases Vítreas Formadas pela ação de Fundentes em Cerâmicas Gresificadas - PPGEM – UFRGS – Porto Alegre/RS, 2006.

[12] ALBERO, J.L.A.; PORCAR, V.B.; FUNETES, A.B.; NAVARRO, J.E.E.; BENLLOCH, A.E.; MEDALL, F.N. Defectos de Fabricación de Pavimentos y Revestimientos Cerámicos. Valência: AICE, 1991.

STUDY OF THE FORMING OF CERAMIC TILES BY DRY PRESSING AND TAPE CASTING

ABSTRACT

Currently traditional ceramic tiles with thin thickness are made by pressing, while advanced ceramics, especially substrates for electronic circuits use tape casting as forming technique. Dry pressing is the simultaneous compaction and shaping of a powder or granular material confined in a rigid die or flexible mold. Through tape casting, the tape is formed when the slurry flows on a moving carrier polymeric film, which is then dried. In this work those two forming methods were applied and a traditional ceramic tile with 2 mm of thickness in both cases was fired at three different temperatures. The same formulation and particle size distribution were employed and technical properties such as firing shrinkage, loss on ignition, mechanical strength and water absorption were measured. The results showed significant differences for the two processes when samples are prepared under the same conditions.

Key-words: forming, dry pressing, tape casting, porcelain tiles.